

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nº 50

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS EM
CONCHAS DE MOLUSCOS BIVALVES**

Tarsila Maíra Nogueira de Paiva

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

TARSILA MAÍRA NOGUEIRA DE PAIVA

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS EM CONCHAS
DE MOLUSCOS BIVALVES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de processos químicos e bioquímicos

Linha de pesquisa: Engenharia ambiental

Orientadores: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Universidade Federal de Pernambuco

RECIFE 2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

P149e Paiva, Tarsila Maíra Nogueira de.
Estudo de remoção de corantes aniônicos em conchas de moluscos bivalves / Tarsila Maíra Nogueira de Paiva. – Recife, 2015.
122 f., il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Anomalocardia brasiliana. 3. Crassostrea rhizophorae. 4. Corantes aniônicos. 5. Cinética. 6. Precipitação. 7. Adsorção. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG/2015-75

TARSIŁA MAÍRA NOGUEIRA DE PAIVA

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS EM CONCHAS DE
MOLUSCOS BIVALVES**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 16 de novembro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof.Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho/DEQ-UFPE

Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE

Profa.Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida/DEQ-UFPE

Profa.Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha/DEQ-UFPE

Prof.Dr. Marcos Gomes Ghislandi/UACSA-UFRPE

Prof.Dr. Rodrigo Silveira Vieira/DEQ-UFC

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois sem ele nada teria alcançado.

Aos meus pais, irmãos e esposo pelo amor e confiança depositados em mim na realização deste trabalho.

Ao Professor Maurício pelo apoio e orientação da Tese.

Aos Professores da banca examinadora da Qualificação e da Tese, Ângeles, César, Iêda, Rodrigo (UFC) pelas sugestões e discussão a respeito dos resultados obtidos, com o objetivo de aprimorar o trabalho desenvolvido.

Aos Professores Sebastião e Janaína pelas elucidações das reações orgânicas.

Aos amigos Igor e Daniele pelas palavras de estímulo, conselhos, momentos de descontração e boas risadas.

Aos amigos Eveline, Luís, Cláudio, Crisleide, Cristiane, Thibério e Deivson pela amizade e ajuda durante a elaboração e finalização da Tese.

Aos amigos Pulkra e Bruno pela amizade, generosidade e dedicação, paciência, companhia e valiosa colaboração durante todo o trabalho.

Ao Fernando da Bioglass – Biotecnologia ambiental pela amizade e pelas enriquecedoras discussões sobre o trabalho.

À Kikorum pelo fornecimento do efluente têxtil.

Ao Lamsa pelas análises realizadas.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao CETENE pelas realizações de análises de DR-X e Infravermelho.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES da Universidade Federal do Ceará pelas análises de DR-X, FR-X e MEV.

RESUMO

O potencial das conchas de mariscos *anomalocardia brasiliiana* e ostras *crassostrea rhizophorae* calcinadas para remoção de corantes têxteis aniônicos foi avaliado e sua eficiência comparada com o carvão ativado comercial. Foi investigado também o tratamento de um efluente real de indústria têxtil, com as conchas, o carvão ativado e um coagulante comercial. Os corantes utilizados foram o Drimaren azul CL-R (CD), o Indosol amarelo SF-2RL (IA), o Lanasyn violeta F-BL 180 (CL) e o Indosol azul turquesa (CI). As conchas e o carvão ativado foram caracterizados através da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros, difração e fluorescência de Raios-X, MEV-EDS e pH_{PCZ} . A influência da quantidade de massa e granulometria do adsorvente, salinidade da solução e agitação do processo sobre a capacidade de remoção do sistema foram estudados através de um planejamento experimental. As conchas calcinadas são formadas por 98% de cálcio na forma de óxido de cálcio, suas áreas superficiais estão em torno de $2,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O pH em que a carga superficial é zero (pH_{PCZ}) é de 13,0 e 11,5 para as conchas de mariscos e de ostras, respectivamente. O cálcio das conchas interagem com os grupos sulfônicos dos corantes mediante uma reação de simples troca, seguida de precipitação dos corantes. Realizou-se um ajuste não linear para o estudo cinético com as conchas e o carvão ativado, bem como os ajustes de equilíbrio de adsorção com o carvão ativado. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos dados experimentais da adsorção. A capacidade máxima de adsorção com o carvão ativado prevista pelo modelo de Langmuir-Freundlich a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de 157; 361 e 405 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para os corantes CI, CD e CL, respectivamente. O estudo termodinâmico para o carvão ativado demonstrou que o processo de remoção dos corantes é espontâneo, endotérmico e que a desordem do sistema aumenta com o aumento da temperatura. A eficiência de remoção dos corantes pelas conchas de mariscos e ostras calcinadas em efluentes sintéticos ficou acima de 97 % e 90%, respectivamente aos 5 minutos de reação. A eficiência de adsorção dos corantes utilizando carvão ativado foi acima de 96% no primeiro minuto. No estudo com o efluente real, a quantidade de massa necessária de conchas de ostras calcinadas para remoção de 92,6% foi de $2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para o carvão ativado atingir esta eficiência, a quantidade requerida foi de $20.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. As conchas de ostras obtiveram melhor comportamento na remoção de parâmetros como cor, turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) quando comparadas a um coagulante comercial e ao carvão ativado. Um tratamento primário é aconselhável antes do descarte ou reuso do efluente tratado para adequação dos níveis da DBO, da DQO e dos ST, aliado ao tratamento secundário com as conchas de mariscos ou ostras calcinadas, para redução da cor e outros parâmetros. A correção do pH é necessária visto que as conchas são de natureza alcalina. As conchas de mariscos e ostras calcinadas mostraram ser materiais eficientes e promissores para remoção de alta concentração de corantes aniônicos comparados com adsorventes ou coagulantes comerciais. Elas possuem a vantagem de ser um material natural e necessitar de uma quantidade relativamente pequena para alcançar boa eficiência de remoção. As conchas de mariscos e ostras revelaram-se uma opção atraente na aplicação de tratamento de águas residuais.

Palavras-chave: *anomalocardia brasiliiana*, *crassostrea rhizophorae*, corantes aniônicos, cinética, precipitação, adsorção.

ABSTRACT

The potential of shells *brasiliana* *Anomalocardia* clams and oysters *Crassostrea rhizophorae* calcined to remove anionic textile dyes was assessed and its effectiveness compared with commercial activated carbon. It was also investigated the treatment of a real effluent from the textile industry, with the shells, activated carbon and a commercial coagulant. The dyes used were blue Drimaren CL-R (CD), yellow Indosol SF-2RL (IA), Lanasyne Violet F-BL 180 (CL) and the turquoise Indosol (IC). The shells and activated carbon were characterized by surface area, volume, and average pore diameter, X-rays diffraction and fluorescence, SEM-EDS and pHPCZ. The influence of the amount of mass and particle size of the adsorbent, the solution salinity and bustle of the process on the system removal capacity were studied using an experimental design. The calcined shells are formed by 98% of calcium as calcium oxide, their surface areas are around $2.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The pH at which the surface charge is zero (pHPCZ) is 13.0 and 11.5 for the shells of clams and oysters, respectively. The calcium from the shells interact with sulfonic acid groups of the dyes through a single displacement reaction, followed by precipitation of the dyes. We carried out a non-linear fit to the kinetic study with shells and activated carbon, and the adsorption equilibrium adjustments with activated charcoal. The kinetic model of pseudo-second order fits well to the experimental adsorption data. The maximum adsorption capacity with the activated carbon provided by the Langmuir-Freundlich model at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ was 157; 361 and $405 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to IC, CD and CI dyes, respectively. The thermodynamic stud for the activated carbon has shown that the dye removal process is spontaneous, endothermic and that system disorder increases with increasing temperature. The removal efficiency of the dyes by shells of clams and oysters calcined in synthetic wastewater was above 97% and 90% respectively after 5 minutes of reaction. The adsorption efficiency of the dyes using activated carbon was above 96% in the first minute. In the study of the real effluent, the amount of mass needed of calcined oyster shell for removal of 92.6% was $2,000 \text{ mg L}^{-1}$. For the activated carbon to achieve this efficiency, the amount required was $20,000 \text{ mg L}^{-1}$. The oyster shells obtained better performance in the removal of parameters such as color, turbidity and chemical oxygen demand (COD) as compared to a commercial coagulant and activated carbon. A primary treatment is advisable before disposal or reuse of treated wastewater for adequacy of BOD, the COD and ST levels, combined with secondary treatment with the shells of clams or oysters calcined, to reduce color and other parameters. The pH correction is necessary as the shells are of alkaline nature. The shells of clams and oysters calcined showed to be efficient and promising materials for removing high concentration of anionic dyes compared with adsorbents or commercial coagulants. They have the advantage of being a natural material and require a relatively small amount to achieve good removal efficiency. The shells of clams and oysters proved to be an attractive option in the application of wastewater treatment.

Keywords: *Anomalocardia brasiliana*, *Crassostrea rhizophorae*, anionic dyes, kinetics, precipitation, adsorption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Adsorventes alternativos investigados na remoção de corantes.	29
Tabela 2. Parâmetros e equipamentos de medição direta utilizados nas avaliações dos experimentos.	45
Tabela 3. Condições experimentais para os planejamentos fatoriais.	51
Tabela 4. Fatores e níveis para os planejamentos fatoriais.	51
Tabela 5. Condições de trabalho utilizadas no estudo do equilíbrio de adsorção	52
Tabela 6. Condições de experimentais dos ensaios cinéticos.	53
Tabela 7. Análise elementar das conchas de mariscos e ostras.	64
Tabela 8. Resultado das análises da área específica, volume e diâmetro médio dos poros para as conchas de mariscos e ostras e carvão ativado.	65
Tabela 9. Matriz de planejamento para um fatorial 2^4 utilizando cascas de mariscos.	71
Tabela 10. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CI.	74
Tabela 11. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CD. ...	74
Tabela 12. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CL. ...	74
Tabela 13. Matriz de planejamento para um fatorial 2^4 utilizando cascas de ostras.	75
Tabela 14. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CI.	78
Tabela 15. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CD. ...	78
Tabela 16. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CL. ...	78
Tabela 17. Matriz de planejamento para um fatorial 2^3 utilizando carvão ativado.	79
Tabela 18. Parâmetros das isotermas de Langmuir- Freundlich para adsorção dos corantes CI, CD e CL sobre carvão ativado comercial.	85
Tabela 19. Parâmetros termodinâmicos na adsorção dos corantes pelo carvão ativado. ...	86
Tabela 20. Parâmetros cinéticos estimados pelo modelo na remoção dos corantes aniônicos pelas conchas de mariscos.	90
Tabela 21. Parâmetros cinéticos estimados pelo modelo na remoção dos corantes aniônicos pelas conchas de ostras.	90
Tabela 22. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo -primeira e segunda ordens.	94
Tabela 23. Parâmetros físico-químicos avaliados no tratamento do efluente da lavanderia com conchas de ostras, PCA/PCT e carvão ativado.	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Polo de confecções de Pernambuco.	19
Figura 2. Estrutura química do corante Drimaren azul.	23
Figura 3. Estrutura química do corante Indosol amarelo.	24
Figura 4. Estrutura química do corante lanasyn violeta.	25
Figura 5. Estrutura de um carvão ativado.....	30
Figura 6. Tipos de poros em um sólido quanto a forma. (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.	31
Figura 7. Isotermas (n versus P/P0) do tipo I ao tipo VI.....	32
Figura 8. Molusco bivalve <i>Anomalocardia brasiliana</i>	33
Figura 9. Molusco bivalve <i>Crassostrea rhizophorae</i>	34
Figura 10. Corantes utilizados nos experimentos. a) Drimaren azul b) Indosol amarelo c) Lanasyn violeta d) Indosol azul turquesa.	48
Figura 11. Efluente de lavanderia têxtil.	55
Figura 12. Difratoograma de raios X das conchas <i>in natura</i> de mariscos (a) e ostras (b). A: aragonita e C: calcita	59
Figura 13. Difratoograma de raios X das conchas calcinadas de mariscos (a) e ostras (b). 59	
Figura 14. Difratoograma de raios X do carvão em pó.....	60
Figura 15. Micrografias das conchas de Marisco <i>in natura</i> A (100x), B (1500x) e C (3000x).	62
Figura 16. Micrografias das conchas de ostras <i>in natura</i> A (100x), B (1500x) e C (3000x).	62
Figura 17. Micrografias das conchas de marisco calcinadas A (100x), B (1500x), C (3000x).	62
Figura 18. Micrografias das conchas de ostras calcinadas A (100x), B (1500x), C (3000x).	62
Figura 19. Micrografias do carvão ativado A (2000x), B (6000x).	63
Figura 20. Efeito do pH inicial na remoção do corante aniônico drimaren azul por conchas de ostras.....	67
Figura 21. Gráficos da determinação pH do ponto de carga zero (PCZ) das conchas de mariscos (a), ostras (b) e carvão ativado (c).	69
Figura 22. Diagrama de Pareto dos efeitos estudados para a capacidade de remoção (q_i) como resposta investigada para os corantes CI (a), CD (b) e CL (c),	

utilizando conchas de marisco. Descrição do eixo y: (3) M- quantidade de massa, (2) G – granulometria, (1) A – velocidade de agitação, 1by2 – interações entre as variáveis.	72
Figura 23. Diagrama de Pareto dos efeitos estudados para a capacidade de remoção (q_t) como resposta investigada para os corantes CI (a), CD (b) e CL (c), utilizando conchas de ostras. Descrição do eixo y: (3) M- quantidade de massa, (2) G – granulometria, (1) A – velocidade de agitação, 1by2 – interações entre as variáveis (1) e (2).....	76
Figura 24. Diagrama de Pareto dos efeitos estudados para a capacidade de remoção (q_t) como resposta investigada para os corantes CI (a), CD (b) e CL (c), utilizando carvão ativado comercial. Descrição do eixo y: (3) M- quantidade de massa, (2) G – granulometria, (1) A – velocidade de agitação, 1by2 – interações entre as variáveis (1) e (2).....	80
Figura 25. Eficiência de remoção em função da concentração inicial do corante CI nas temperaturas de 30° (●), 45° (*) e 60° (□). Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de carvão ativado, 150 rpm, 30 minutos, pH 7,72.....	82
Figura 26. Eficiência de remoção em função da concentração inicial do corante CD nas temperaturas de 30° (●), 45° (*) e 60° (□). Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de carvão ativado, 150 rpm, 30 minutos, pH 7,72.	82
Figura 27. Eficiência de remoção em função da concentração inicial do corante CL nas temperaturas de 30° (●), 45° (*) e 60° (□). Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de carvão ativado, 450 rpm, 90 minutos, pH 7,72.....	83
Figura 28. Isotermas de adsorção do corante CI a 30°C (□), 45°C (*) e 60°C (●), modelo Langmuir-Freundilich. Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de carvão ativado, 150 rpm, 30 minutos, pH 7,72.	83
Figura 29. Isotermas de adsorção do corante CL a 30°C (□), 45°C (*) e 60°C (●), modelo Langmuir-Freundilich. Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de carvão ativado, 150 rpm, 30 minutos, pH 7,72.	84
Figura 30. Isotermas de adsorção do corante CD a 30°C (□), 45°C (*) e 60°C (●), modelo Langmuir-Freundilich. Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de carvão ativado, 450 rpm, 90 minutos, pH 7,72.	84
Figura 31. Gráfico ln(K_e) x 1/T.....	86
Figura 32. Perfil da solubilização do cálcio e da remoção do corante CI pelas conchas de mariscos (a) e ostras (b) em função do tempo. Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de concha calcinada, 150 rpm, conc. inicial 15 mg.L ⁻¹	88
Figura 33. Perfil da solubilização do cálcio e da remoção do corante CD pelas conchas de mariscos (a) e ostras (b) em função do tempo. Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de concha calcinada, 150 rpm, conc. inicial 15 mg.L ⁻¹	88
Figura 34. Perfil da solubilização do cálcio e da remoção do corante CL pelas conchas de mariscos (a) e ostras (b) em função do tempo. Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de concha calcinada, 450 rpm, conc. inicial 15 mg.L ⁻¹	89

Figura 35. Perfil da solubilização do cálcio e da remoção do corante IA pelas conchas de ostras em função do tempo. Condições: 20.000 mg.L ⁻¹ de concha calcinada, 150 rpm, Conc. inicial 15 mg.L ⁻¹	89
Figura 36. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os corantes CI (36a), CD (36b) e CL (36c). Condições: CI e CD 150 rpm, 30 °C, C _{A0} = 15 mg.L ⁻¹ , pH=7,72. CL 450 rpm, 30 °C, C _{A0} = 15 mg.L ⁻¹ , pH=7,72.....	93
Figura 37. Cinética da lixiviação do cálcio em meio aquoso	96
Figura 38. Eficiência de remoção dos corantes Indosol azul turquesa (CI), Driamren azul (CD) e lanasyn violeta (CL) pelo sobrenadante da mistura conchas de mariscos e água.	96
Figura 39. Eficiência de remoção dos corantes Indosol azul turquesa (CI), Driamren azul (CD) e lanasyn violeta (CL) pelo sobrenadante da mistura conchas de ostras e água.....	97
Figura 40. Reação do cálcio com o grupo sulfônico das moléculas de corantes.....	99
Figura 41. Reação do cálcio com o grupo amino das moléculas de corantes.....	99
Figura 42. Efeito da massa de conchas de ostras na remoção de cor de efluente de lavanderia.	101
Figura 43. Efeito da massa de conchas de ostras no pH final da solução.	102
Figura 44. Efeito da massa de conchas de ostras na cor final de efluente de lavanderia.	102
Figura 45. Efluente bruto (a) e após 10 minutos de tratamento com conchas de ostras (b).	106
Figura 46. Efluente tratado com as conchas de ostras (a) e com PAC/PCT (b) após decantação por 1 hora.....	106
Figura 47. Efluente tratado com as conchas de ostras e decantado (a) e efluente bruto (b).	107

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
A	Agitação	rmp
C_A	Concentração final de sólido	mg.L ⁻¹
C_{A0}	Concentração inicial de sólido	mg.L ⁻¹
C_{ca}^{2+}	Concentração de cálcio no tempo	mg.L ⁻¹
C_{co}	Concentração de corante no tempo	mg.L ⁻¹
G	Granulometria	mesh
K_{ad}	Constante relacionada à capacidade de adsorção do sólido	-
K_A	Constante de equilíbrio de adsorção	L.mg ⁻¹
K_e	Constante de equilíbrio termodinâmico	-
K_1	Coefficiente de transferência de massa do modelo <i>pseudo-primeira ordem</i>	min ⁻¹
K_2	Coefficiente de transferência de massa do modelo <i>pseudo-segunda ordem</i>	min.g.(mg) ⁻¹
K_c	Constante cinética	-
M	Massa de sólido	g
M_S	Massa de adsorvente	mg
n	Parâmetro de heterogeneidade	-
n^*	Constante relacionada à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície	-
n_1	Ordem da reação em relação ao cálcio	-
m_1	Ordem da reação em relação ao corante	-
q_{eq}	Capacidade adsortiva no equilíbrio	mg.g ⁻¹
$q_{máx}$	Capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsortiva máxima)	mg.g ⁻¹
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t	mg.g ⁻¹
R	Constante universal dos gases perfeitos	J.(mol.K) ⁻¹
T	Temperatura de adsorção	K
t	Tempo	min
V	Volume de líquido	L
ΔH_{Ads}	Variação de entalpia de adsorção	kJ.mol ⁻¹
ΔG_{Ads}	Variação da energia livre de Gibbs de adsorção	kJ.mol ⁻¹
ΔS_{Ads}	Variação de entropia de adsorção	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$\lambda_{máx}$	Comprimento de onda máximo	nm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL EM PERNAMBUCO.....	18
2.2 CORANTES TÊXTEIS	20
2.2.1 Efeitos toxicológico dos corantes têxteis em corpos hídricos	21
2.2.2 Potabilidade da água diante dos efeitos da coloração	22
2.2.3 Classificação dos corantes	22
2.3 MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES TÊXTEIS	25
2.4 ADSORVENTES	27
2.4.1 Adsorventes alternativos	27
2.4.2 Remoção de corantes em Carvão ativado.....	29
2.4.3 Tamanho e distribuição de poros em carvões ativados	31
2.4.4 Utilização de cascas de moluscos bivalves para tratamento de águas residuárias.....	33
2.5 ADSORÇÃO	35
2.5.1 Equilíbrio de adsorção – isothermas	36
2.5.2 Modelos de isothermas.....	37
2.5.3 Quantificação da adsorção do soluto	39
2.5.4 Estudo cinético.....	40
2.5.5 Modelos cinéticos	41
2.5.6 Termodinâmica do processo adsortivo.....	42
2.6 REAÇÕES DE SIMPLES TROCA.....	44
3 MATERIAS E MÉTODOS	45
3.1 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	45
3.1.1 Sólidos totais (ST).....	45
3.1.2 Demanda química de oxigênio - DQO.....	46

3.1.3 Demanda bioquímica de oxigênio - DBO	46
3.2 MATERIAIS UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES	46
3.2.1 Preparação das conchas de mariscos e ostras	47
3.3 PREPARAÇÃO DOS EFLUENTES SINTÉTICOS.....	47
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CONCHAS E CARVÃO ATIVADO	48
3.4.1 Área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros	48
3.4.2 Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X	49
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	49
3.5 ENSAIOS PRELIMINARES	49
3.5.1 Efeito da composição do papel de filtro nos ensaios	49
3.5.2 Efeito do pH na remoção dos corantes.....	50
3.5.3 Planejamento fatorial	51
3.6 ENSAIOS LABORATORIAIS EM BATELADA.....	52
3.6.1 Ensaios de equilíbrio	52
3.6.2 Ensaios cinéticos.....	53
3.6.3 Estudo da solubilidade do cálcio em meio aquoso	54
3.6.4 Influência do Cálcio na remoção dos corantes	54
3.6.5 Estudo de remoção de cor de um efluente de lavanderia têxtil real.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	58
4.1.1 Difração de Raios-X.....	58
4.1.2 Análise dos materiais por Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	61
4.1.3 Análise de composição elementar por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	63
4.1.4 Análise da área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros das conchas de mariscos e ostras e carvão ativado.....	64
4.2 INFLUÊNCIA DO PAPEL DE FILTRO	66
4.3 EFEITO DO pH NA REMOÇÃO DOS CORANTES	67

4.3.1 Potencial de carga zero (PCZ)	68
4.4 ANÁLISE DA REMOÇÃO DOS CORANTES ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FATORIAL	70
4.4.1 Planejamento fatorial utilizando conchas de mariscos	71
4.4.2 Planejamento fatorial utilizando conchas de ostras	75
4.4.3 Planejamento fatorial utilizando carvão ativado comercial	79
4.5 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	81
4.6 ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO	86
4.7 ESTUDO CINÉTICO	87
4.7.1 Conchas de mariscos e ostras	87
4.7.2 Carvão ativado	91
4.8 ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO CÁLCIO EM MEIO AQUOSO	95
4.9 INFLUÊNCIA DO CÁLCIO NA REMOÇÃO DOS CORANTES	96
4.10 REAÇÕES ENTRE OS CORANTES E O CÁLCIO	98
4.11 ESTUDO DE REMOÇÃO DE COR DE UM EFLUENTE DE LAVANDERIA DE JEANS	100
4.11.1 Estudo da quantidade de massa de conchas de ostras na remoção da cor de efluente de lavanderia real	101
4.11.2 Processo de remoção de cor com conchas de ostras, coagulante e floculante comerciais e carvão ativado	103
5 CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS	110

1 INTRODUÇÃO

Os recursos naturais sempre foram aproveitados pelo homem em seu benefício. Com o advento dos estudos da química e física, o homem passou a criar tecnologias para transformar esses recursos em produtos aperfeiçoados. O desenvolvimento das civilizações acarretou na ampliação dessas tecnologias resultando em produtos mais competitivos em tecnologia e qualidade. Apesar desses avanços, no início, a utilização dessas tecnologias não foi integrada a boas práticas ambientais, levando a uma discordância entre o benefício do produto e o custo ambiental dessas práticas.

E com as indústrias têxteis e de corantes não foi diferente. A modernização dos maquinários e a exigência da sociedade por cores mais diversas e vibrantes para variados fins fez crescer este mercado e, conseqüentemente, a poluição do meio ambiente.

As cores sempre exerceram deslumbramento sobre a humanidade. Corantes e pigmentos têm sido cada vez mais utilizados para dar cor ao produto final de diferentes indústrias e, mesmo que muitos não conheçam sua composição química, eles fazem parte da vida de qualquer consumidor moderno.

Muito tem se falado que indústrias têxteis são uma das atividades industriais mais poluidoras do meio ambiente. Atualmente, a indústria têxtil e de produtos químicos para este mercado, bem como as instituições de pesquisa ligadas, têm apresentado avanços em relação às questões ambientais ligadas ao processamento. Além disso, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com a finalidade de proporcionar novas tecnologias de tratamento, recuperação, reaproveitamento e redução de resíduos e consumo de insumos, como por exemplo, a água.

Neste contexto, as pesquisas vinculadas ao Laboratório de Processos e Tecnologias Ambientais (LPTA) têm dado ênfase, além de outros trabalhos, à qualidade das águas dos rios, mangues e mares próximos ao foco de poluição por corantes e ao tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis.

Os efluentes têxteis são ricos em corantes, agentes dispersantes, sais, emulsificantes e metais pesados adicionados durante o processo de tingimento de tecidos (KHALED *et al.*, 2009). Nestas etapas são necessárias quantidades significativas de água para que os corantes sejam devidamente sorvidos pelo tecido. Os processos de tinturaria e lavagem produzem de 45 a 65 litros de efluente por quilograma de tecido processado (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Estes efluentes líquidos são tratados em estações de tratamento que, normalmente, compreendem as fases de pré-tratamento com separação física, tratamentos físico-químico, biológico e sedimentação, e tratamento do lodo gerado (VASCONCELOS, 2011). Apesar de estes métodos serem bons removedores de carga orgânica podem ser incapazes de remover algumas substâncias com maior capacidade recalcitrante, como os corantes.

A presença de corantes na água limita o tratamento por alguns métodos, como o biológico, devido à sua origem sintética, estabilidade química, presença de compostos fenólicos e complexos metálicos causando a inativação do meio biológico. Desta forma, pesquisas têm procurado a utilização de métodos avançados de tratamento de efluentes através de processos oxidativos, processos eletrolíticos, filtração por membranas, fotocatalise, entre outros métodos para o tratamento de efluentes têxteis contendo corantes (KHALED *et al.*, 2009).

Métodos físico-químicos como adsorção e precipitação vêm sendo aceito eficazmente no tratamento de efluentes, sobretudo no tratamento de efluentes que contenham corantes ou outras substâncias solúveis com capacidade recalcitrante.

O uso de adsorventes não convencionais e de baixo custo, como os resíduos naturais, podem proporcionar redução de custos operacionais e ainda ajudar o meio ambiente. Estes adsorventes têm as características de precisar de pouco processamento para ser usado e são encontrados em abundância na natureza.

Um adsorvente alternativo com estas propriedades são os resíduos da malacocultura, cultivo de moluscos bivalves. A malacocultura tem se destacado no Brasil devido ao seu potencial comercial, gerando empregos diretos e indiretos e contribuindo para o desenvolvimento social das comunidades produtoras (PETRIELLI, 2008). A prática desordenada dessa atividade gera uma quantidade muito maior de resíduos (cascas de mexilhões, ostras, mariscos e crustáceos) quando comparada com a produção natural. Isso causa inúmeros impactos ambientais, poluição visual, odores em terrenos de acumulação do material descartado, danos à atividade turística, assoreamento de áreas de cultivo, alterações locais na qualidade das águas (BOCCHESI *et al.*, 2008).

Esta tese de doutorado tem como objetivo geral apresentar uma proposta para o uso dos resíduos da malacocultura, agregando-lhe valor ao empregá-los como materiais para remoção de corantes presentes em efluentes industriais têxteis, buscando assim a possibilidade de reciclar os efluentes líquidos do processo.

Os objetivos específicos da tese são:

- Propor uma alternativa para aproveitamento das conchas do marisco *Anomalocardia brasiliana* e das conchas de ostras *Crassostrea rhizophorae*.
- Comparar a capacidade de remoção de corantes (direto, reativo e ácido) utilizando estes resíduos e carvão ativado comercial.
- Caracterizar as conchas de mariscos e ostras e o carvão ativado.
- Estabelecer as melhores condições de operação (quantidade de massa, granulometria, agitação e salinidade) para o processo de adsorção e remoção dos corantes.
- Verificar os comportamentos cinéticos de remoção dos corantes em solução aquosa em batelada agitada com conchas de mariscos e ostras e carvão ativado.
- Sugerir um mecanismo de remoção dos corantes pelas conchas de mariscos e ostras.
- Avaliar o comportamento das conchas no tratamento de um efluente real de lavanderia têxtil.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL EM PERNAMBUCO

As indústrias têxteis estão localizadas por todo o país, destacando as regiões sul (Santa Catarina), sudeste (São Paulo e Minas Gerais) e nordeste (Pernambuco, Bahia e Ceará). Na década de 1920, o setor têxtil era representado em Pernambuco por 95 indústrias. Nesta época esse setor ocupava o segundo lugar na produção industrial do estado e chegou ao primeiro lugar em 1939 e a partir de 1950 o processo de interiorização e crescimento da indústria pernambucana teve início (COSTA, 2008).

O setor de confecção é uma atividade extremamente importante na Região Nordeste. Em Pernambuco a indústria de confecção gera e mantém um grande número de empregos formais e informais. Este Estado é o segundo polo nordestino mais importante em termos quantitativos e qualitativos na produção de confecções (SEBRAE, 2000).

De acordo com o SEBRAE (2013) os municípios Pernambucanos que mais contribuem como produtores de confecções são Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Caruaru, Cupira, Riacho das Almas, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim, Taquaritinga do Norte, Toritama, e Vertentes (Figura 1). Juntos, estes municípios possuem 18.803 unidades produtivas relacionadas ao polo de confecções, sendo, a maior concentração dessas unidades localizadas em Santa Cruz do Capibaribe com 38% do total de unidades produtivas, seguida de Caruaru com 24% e Toritama com 15%. Esses três municípios formam o núcleo original do polo e ainda mantém sua posição destacada, abrigando 77% do total de unidades produtivas estimado para os dez municípios. Por estarem geograficamente concentradas, as unidades produtivas que se localizam nessas cidades e em outras muito próximas são designadas como o Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco.

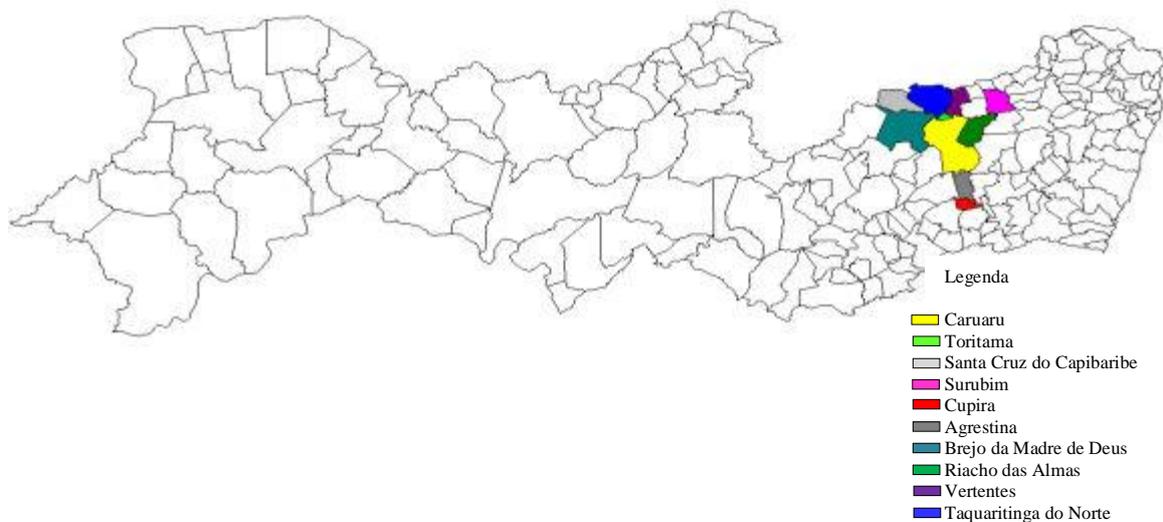


Figura 1. Polo de confecções de Pernambuco.

Fonte: SEBRAE (2013)

Segundo o estudo realizado pelo SEBRAE (2013) sobre a quantidade de peças produzidas no polo de confecções, levando em consideração os 10 principais produtores de confecções naquela região, são produzidas em média 45 milhões de peças por mês.

As lavanderias e tinturarias industriais são indispensáveis ao processo de beneficiamento das peças em jeans. Cada uma dessas empresas, dependendo da capacidade e do período de produção, descarta cerca de 50 a 300 mil litros de resíduos líquidos diariamente no Rio Capibaribe, principal manancial de abastecimento de água daquela região. Boa parte da responsabilidade pela degradação deste manancial é decorrente de resíduos químicos provenientes do processo de beneficiamento de peças em jeans. Além de efluentes industriais este Rio recebe poluentes advindos do escoamento superficial das águas pluviais, águas residuárias agrícolas e efluentes domésticos (COSTA, 2008).

Este fato acontece mais comumente quando ocorrem chuvas intensas e por causa da topografia da cidade, as áreas mais planas ficam inundadas tendo como efeito a disseminação desses efluentes que vêm sendo lançados a céu-aberto, em terrenos vazios, córregos e vias públicas. Sem nenhum tratamento, os efluentes sanitários e industriais (provenientes das lavanderias) se misturam às águas pluviais com destino àquele Rio. São nas lavanderias que se processam a lavagem, amaciamento, tingimento e descoloração dos tecidos de jeans. E como estratégia comercial, para facilitar o escoamento dos resíduos decorrentes da descoloração desse tecido, essas empresas se instalam no subúrbio da cidade, no entorno do Rio Capibaribe. Efluentes de lavanderias têxteis possuem elevada carga poluidora aliada a

altos teores de compostos orgânicos, resultante das várias etapas do processo, sendo assim necessário implantar sistemas de tratamento capazes de minimizar o impacto ambiental causado por esses resíduos (LIMA, 2006).

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Corantes têxteis são compostos orgânicos que conferem cor a um substrato. A molécula de corante é constituída pelo grupo cromóforo, que dá a cor ao composto, e pelos grupos auxiliares (auxocromos), que são responsáveis pela sua afinidade e fixação à fibra e também são capazes de tornar a molécula solúvel em água (GUPTA; SUHAS, 2009).

Corantes são compostos complexos e nem sempre é possível identificá-los por uma só fórmula química, pois, alguns apresentam misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Assim, a nomenclatura química usual é pouco usada, preferindo-se utilizar os nomes comerciais, publicados pelo Colour Index (CI), publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists*, que contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos (ABIQUIM, 2013).

A classificação dos corantes pode ser realizada de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra (ABRAHANT, 1977); (PETERS, 1975); (VENKATARAMAN, 1970 e 1974).

A classificação baseada na estrutura química é o principal sistema adotado pelo Colour Index (CI), os grupos, nitro, azo, xanteno, azina, sulfuroso são alguns exemplos (ABIQUIM, 2013).

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação à fibra são corantes básicos, ácidos, diretos, de enxofre, à cuba, azóicos, dispersos, reativos e metalizados (GUARATINI; ZANONI, 1999).

De acordo com o Color Index (CI), fornecido pela sociedade de tintureiros e coloristas, são sintetizados e disponíveis mais de 10.000 tipos de corantes em todo o mundo (ELKADY *et al.*, 2011).

O consumo mundial de corantes foi estimado em 200 mil toneladas por ano, dividido em diversos segmentos. A indústria têxtil teve uma participação com cerca de 60 mil toneladas consumidas anualmente (ROYER *et al.*, 2009).

A indústria têxtil é uma das maiores fontes de poluição do meio ambiente no mundo, dentre todos os setores industriais, levando em consideração o volume descartado e a composição do efluente (GÜMÜS; AKBAL, 2010).

Indústrias têxteis utilizam consideráveis volumes de água nas operações de processamento, e a consequência é a descarga de grandes quantidades de efluentes (KHALED *et al.*, 2009).

2.2.1 Efeitos toxicológico dos corantes têxteis em corpos hídricos

Os efluentes têxteis são considerados um resíduo tóxico e perigoso. Esses efluentes causam um potencial impacto ambiental, pois o descarte de tais efluentes sobre o corpo receptor origina em graves danos a biota aquática e aos seres humanos pelo seu efeito mutagênico e carcinogênico (WANYONYI, 2014). O descarte de efluentes sem tratamento nas águas superficiais pode modificar a sua coloração natural e provocar a formação de espumas na superfície do corpo hídrico. A espuma reduz a proporção de transferência de oxigênio através da superfície do rio e limita a capacidade de autodepuração da corrente. Os rejeitos coloridos podem ainda diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética e provocar distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, colocando em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno. Os produtos da degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes e no homem podem ser ainda mais nocivos que os próprios corantes. A informação disponível sobre a toxicidade e o risco dos corantes sintéticos e o impacto dos rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos é muito pouco difundida, apesar da grande quantidade de resíduos gerada pela indústria em todo o mundo (SILVA, 2008).

Agências reguladoras ambientais vêm dando ênfase à descarga de efluentes a partir de indústrias têxteis. O interesse científico pela remoção de cor tem aumentado como se pode constatar pela multiplicidade de relatórios de investigação gerados sobre este tema (MATHUR *et al.*, 2012; VENTURA-CAMARGO e MARIN-MORALES, 2013).

2.2.2 Potabilidade da água diante dos efeitos da coloração

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) afirma pela Resolução n° 357/2005 que os corantes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais, devem estar virtualmente ausentes em corpos d'água das classes 1, 2 e 3, e a cor verdadeira destes corpos deve ser de no máximo 75 uH ou mg Pt-Co/L (unidade de Hazen ou miligramas de platina cobalto por litro). Para padrão de potabilidade da água, a Portaria n° 2914 de 25/03/2011, estabelece um valor de cor aparente de 15 mg Pt-Co/L.

A cor verdadeira é quando a medição é realizada com o sobrenadante mediante centrifugação. A cor aparente numa amostra de água é devido à interferência de partículas coloidais e suspensas e microrganismos (DI BERNARDO, 1993).

O CONAMA afirma ainda pela mesma Resolução que em águas doces, as que são destinadas ao abastecimento para o consumo humano, não sejam verificados efeitos tóxico crônicos a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido. E também, sejam virtualmente ausentes, materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais.

No estado de Pernambuco não existe legislação específica para padrão de cor em corpos d'água e no descarte de efluentes de indústrias têxteis. Os outros parâmetros para potabilidade da água para consumo humano segue a Legislação Federal CONOMA Resolução n° 357/2005.

2.2.3 Classificação dos corantes

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis é baseado principalmente no elevado grau de toxicidade desses corantes. Isso se deve, principalmente porque esses compostos apresentam em sua estrutura compostos aromáticos, os quais podem ser biotransformados por metabolismos microbiológicos e gerarem subprodutos tóxicos e/ou carcinogênicos (LEAL, 2003). Os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias (GEADA, 2006).

Os corantes utilizados pelas indústrias têxteis podem ser classificados de acordo com sua estrutura química de seu grupo cromóforo, nitro, azo, sulfuroso, antraquinona, entre outros ou pela forma de fixação e afinidade à fibra têxtil, ácidos, básicos, diretos, reativos, dispersos, entre outros (MELO, 2007).

Para este trabalho foram selecionados corantes de classes diferentes, reativo (Drimaren azul CL-R), direto (Indosol amarelo SF-2RL e Indosol azul turquesa) e ácido (Lanasyn violeta F-BL 180), todos aniônicos e de utilização em indústrias têxteis.

2.2.3.1 Drimaren azul CL-R (CD) – corante reativo

Este tipo de corante foi desenvolvido para o tingimento de fibras celulósicas em 1895. Reage com o grupo funcional da fibra através ligações covalentes sob influência de calor e pH alcalino. As principais classes químicas são azo, antraquinona e hidroxila (ZOLLIGER, 2003; HUNGER, 2003)

A Figura 2 mostra a estrutura química do CD com peso molecular $626,55 \text{ g.mol}^{-1}$ e seu CI é reactive blue 19. O grupo cromóforo deste corante é antraquinona, típico de corantes reativos.

Os grupos funcionais ou auxocromos característicos destes corantes são o clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila (GUARATINI; ZANONI, 1999).

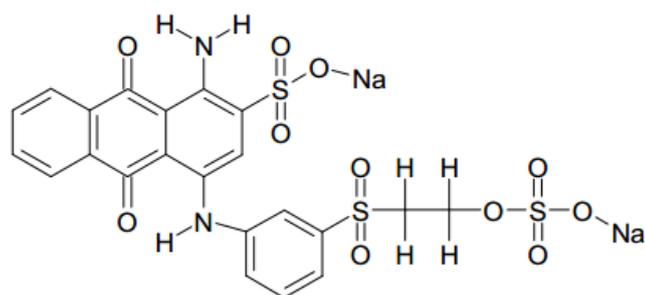


Figura 2. Estrutura química do corante Drimaren azul.
Fonte: Teixeira (2010).

2.2.3.2 Indosol amarelo SF-2RL (IA) – corante direto

São corantes aniônicos solúveis em água, possuem alta afinidade com fibras celulósicas. As principais classes químicas são azo e ftalocianina (HUNGER, 2003).

O (IA) possui característica química de corantes do tipo azo (diaz, triazo) e é classificado como corante direto (Figura 3). Este corante foi utilizado apenas nos experimentos de remoção bicomponente, seu peso molecular é $1.325,99 \text{ g. mol}^{-1}$, seu CI é direct yellow 162.

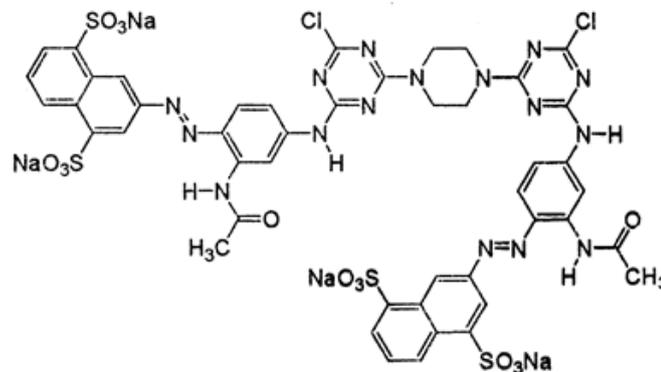


Figura 3. Estrutura química do corante Indosol amarelo.
Fonte: Daneto (2009).

2.2.3.3 Lanasyn violeta F-BL 180 (CL) – corante ácido

São corantes aniônicos que possuem de um até três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água. Estes corantes caracterizam-se por serem substâncias com estrutura química baseada em diferentes grupos azos, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e nível de fixação (GUARATINI; ZANONI, 1999)

O lanasyn violeta F-BL 180 CL é classificado como um corante de antraquinona (CLARIANT, 2012). A estrutura química deste corante é mostrada na Figura 4, seu peso molecular é $764,81 \text{ g. mol}^{-1}$.

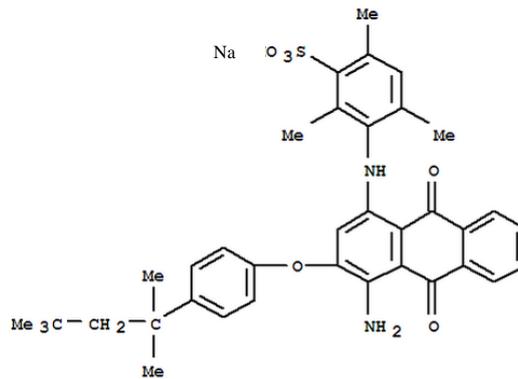


Figura 4. Estrutura química do corante lanasyn violeta.
Fonte: Clariant (2012).

2.2.3.4 Indosol azul turquesa (CI) – corante direto

O CI é um corante pertencente à classe de corantes diretos e é classificado de acordo com sua estrutura química por possuir grupos azo (GUARATINI E ZANONI, 1990).

Não foi possível a obtenção da estrutura deste corante pela empresa fornecedora.

2.3 MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES TÊXTEIS

Os métodos de tratamento de efluentes mais comumente utilizados pelas indústrias têxteis são fundamentados em processos de coagulação, seguidos por flotação ou sedimentação, apresentando uma elevada eficiência na remoção de material particulado. Mas esses métodos não removem a cor e compostos orgânicos dissolvidos eficientemente. A adsorção em carvão ativado apresenta uma eficiência significativamente maior, no entanto, em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiónico pode ser uma limitação a este processo (AL-DEGS *et al.*, 2000). Por isso a importância da investigação de adsorventes alternativos.

Tecnologias tradicionais ou isoladas não são tão eficazes na remoção de corantes sintéticos, pois a maioria destes compostos é altamente resistente à luz e a agentes oxidantes moderados. Pesquisas vêm sendo realizadas a fim de se obter novos métodos de tratamento para remoção desses resíduos, bem como o uso combinado de processos existentes, assim vários métodos vem sendo testados e desenvolvidos (VANHULLE *et al.*, 2008; VAGHELA *et al.*, 2005).

A seguir são citados processos de tratamento para efluentes coloridos encontrados na literatura.

- **Processos biológicos** (SATHIAN *et al.*, 2014; JAIN, *et al.*, 2014;)
- **Processos químicos**
 - coagulação/ floculação (VERMA *et al.*, 2012; LIANG, *et al.*, 2104)
 - flotação
 - cloração (OLIVEIRA *et al.*, 2010; ORMOND *et al.*, 2013)
 - oxidação avançada
 - *ozonização (WIJANNARONG *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2006)
 - *peróxido de hidrogênio (H_2O_2 /ozônio, H_2O_2/Fe^{2+} ou reagente de Fenton, H_2O_2 /ultravioleta) (PUNZI *et al.*, 2012; SALAZAR *et al.*, 2012).
 - *fotocatálise heterogênea (EGERTON e PURNAMA, 2014; ESKANDARLOO *et al.*, 2014)
 - *sonólise (MADHAVAN *et al.*, 2010; MARINS *et al.*, 2006)
 - * redução
 - *oxidação por ar úmido (HUA, *et al.*, 2013; OVEJERO *et al.*, 2013)
 - *troca iônica (HAGHU e BASHA, 2007)
- **Processos eletroquímicos** (BALLA *et al.*, 2010; MERZOUK, 2010)
- **Extração por microemulsão**
- **Processos físicos**
 - filtração por membranas (CHIDAMBARAM, 2015)
 - adsorção
 - *alumina ativada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)
 - *peneiras moleculares (zeólitas)
 - *carvão ativado
 - *adsorventes naturais (Tabela 1)

Os métodos mencionados anteriormente podem apresentar algumas desvantagens, tais como, geração de grandes quantidades de subprodutos tóxicos e cancerígenos e alto custo energético.

Os processos físico-químicos são flexíveis, podendo ser facilmente adaptados a sistemas de tratamento existentes. Entre os processos existentes para a remoção de corantes de

efluentes têxteis, pode-se considerar a precipitação química por compostos de cálcio e a adsorção como um dos métodos mais populares por associar baixos custos de investimento a elevadas taxas de remoção, menor tempo de processamento e variáveis a serem controladas, facilidade de operação e insensibilidade às substâncias tóxicas e ainda permite a remoção metais pesados, aromáticos e moléculas de coloração. Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, a adsorção ainda possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química (FU *et al.*, 2015; DALLAGO, 2005; CRINI, 2005; BANAT *et al.*, 1996).

2.4 ADSORVENTES

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas (FOUST, 1982). Numa adsorção sólido-líquido, geralmente os adsorventes são utilizados na forma granular, devendo apresentar propriedades específicas como serem materiais resistentes, possuírem alta capacidade de adsorção e elevada área superficial específica. A área mais significativa não é a superfície externa das partículas granulares, mas sim a superfície do interior dos poros das partículas (DEMIRBAS *et al.*, 2008; KAVITHA e NAMASIVAYAM, 2008).

2.4.1 Adsorventes alternativos

Um adsorvente é avaliado como de baixo custo quando requer o mínimo de processamento e se apresenta como um material natural abundante na natureza ou um resíduo ou subproduto industrial. Adsorventes alternativos podem ser classificados de acordo com a sua disponibilidade em materiais naturais, resíduos industriais, agrícolas, domésticos ou subprodutos industriais, produtos sintetizados, ou podem ser classificados segundo sua natureza em orgânicos ou inorgânicos. Os materiais orgânicos podem ser utilizados como matéria prima para a produção de carvão ativado, seja por ativação química ou física, ou utilizados diretamente como adsorventes após limpeza e classificação prévia. Os precursores inorgânicos podem ser utilizados diretamente ou previamente tratados quimicamente para a melhoria de suas características de adsorção (AHMARUZZAMAN, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009; BAILEY *et al.*, 1999; RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Os materiais naturais que podem ser utilizados sem pré-tratamento ou com um mínimo de processamento, pode-se citar as argilas, materiais silícicos e zeólitas que são de natureza

inorgânica e os resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais como a quitosana, turfa e biomassa que são avaliados de natureza orgânica (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009). A biomassa tem sido definida como um bioadsorvente, pois provêm de compostos microbianos, fungos e algas e devido à sua alta disponibilidade e baixo custo (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008a). Esta alternativa de adsorvente tem mostrado ser muito eficaz na remoção de corantes, mas ainda apresenta desvantagens como o entupimento das colunas de leito fixo, dependência do pH do meio.

Os primeiros adsorventes alternativos pesquisados foram os carvões ativados oriundos de resíduos agrícolas e industriais entre eles o bagaço, a fibra do coco, a casca de banana, arroz, milho, palha, resíduos de pneus e resíduos industriais (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS 2009). Os resíduos sólidos agrícolas e resíduos da indústria florestal também são considerados uma boa alternativa, já que se encontram disponíveis em grandes quantidades. Estes adsorventes são constituídos principalmente de lignina, celulose e hemicelulose, sendo os grupos polifenólicos seus principais grupos funcionais, os quais podem interagir com os corantes. Estes adsorventes dependem do pH da solução por causa dos grupos funcionais superficiais que possuem a tendência de se carregarem positivamente ou negativamente (ÇIÇEK *et al.*, 2007)

A utilização de biopolímeros, como a quitina, para a remoção de corantes de águas residuais também tem sido empregada. A quitina é um dos polissacarídeos mais abundantes junto com a celulose. O principal componente das paredes celulares dos fungos e dos exoesqueletos de artrópodes (caranguejo, o camarão, insetos e moluscos) é este biopolímero. A quitina é um adsorvente atrativo, especialmente na remoção de metais e corantes, devido às suas características físico-químicas, estabilidade, alta reatividade e excelente comportamento quelante (CRINI, 2006; CRINI *et al.*, 2008).

A Tabela 1 mostra alguns adsorventes alternativos utilizados em pesquisas na adsorção de corantes.

Tabela 1. Adsorventes alternativos investigados na remoção de corantes.

Adsorvente	Adsorvato	pH	Tempo (min)	qmáx (mg.g ⁻¹)	Referência
Ossos calcinados de animais	Red direct 75	>3< 8,4	-	24,56	El Haddad <i>et al.</i> , (2013)
Esferas de polidopamina	Azul de metileno	10	80	90,7	Fu <i>et al.</i> , (2015)
Cascas de amendoim	Corante Aniônico light green	2-4	100	103,1	Zhao,B. <i>et al.</i> , (2013)
Cascas de milho	Corante Preto Eriocromo	2	60	167,1	Vucurovic, V.M. <i>et al.</i> , (2014)
Fibras de Palma	Azul de metileno	7	-	190	Wang,L.;Li,J. (2013)
Mineral Poroso (Vaterite Famboidal)	Preto Eriocromo	5	105 min	158,73	Saikia,J.;Das,G G.(2014)
Flocos de quitosana extraído de exoesqueleto de camarão e de peixe	Corante ácido amarelo	3	30	0,180	Iqbal <i>et al.</i> , (2011)
Cascas de castanha de caju	Vermelho Congo (CI = 22.120)	3	90	5,184	Kumar <i>et al.</i> , (2010)
Pinha seca e triturada	Acido azul 7	2	30	42,19	Mahmoodi <i>et al.</i> , (2010)
<i>Eichhornia Crassipes</i>	Vermelho congo	-	90	1,58	Wanyonyi; Onyari (2014)
Hectorite modificada (cetil trimetil brometo de amônio)	Vermelho congo	-	120	182	Xia <i>et al.</i> , (2011)

2.4.2 Remoção de corantes em Carvão ativado

O carvão é uma mistura de materiais carbonáceos e minerais, resultantes da carbonização de materiais naturais, sendo que quase todos os materiais carbonados podem ser usados como precursor para a preparação de adsorventes de carbono. As propriedades de sorção de cada carvão são determinadas pela natureza da vegetação original e a extensão das alterações físico-químicas que ocorrem após a carbonização destas. No entanto, uma vez que o carvão não é um material puro e a qualidade deste depende da matéria prima, podem apresentar variações nas propriedades superficiais e, assim, diferentes propriedades de sorção (RAFATULAH 2010).

Além dos fatores citados acima, o que também pode influenciar na capacidade adsorptiva dos carvões ativados são os métodos de carbonização e ativação destes. Isto explica valores distintos para as capacidades de adsorção em relação a um mesmo corante. (GOU *et al.*, 2003; AKMIL-BASAR *et al.*, 2005). Um carvão adequado deve possuir não só uma textura porosa, mas também uma elevada área superficial. Embora a adsorção nem sempre aumente com o aumento desta área. Além da estrutura física, a capacidade de adsorção de um carvão é fortemente influenciada pela natureza química da superfície. A capacidade adsorptiva depende também da acessibilidade dos poluentes para a superfície interior do adsorvente, o qual depende do tamanho do poro adsorvente. Os mecanismos específicos que acontecem na adsorção de corantes ainda não são bem esclarecidos. Isto é porque a adsorção é um processo complexo e depende de diversas interações, como interações eletrostática e / ou não-eletrostática (hidrofóbicos) (RAFATULAH, 2010).

A estrutura microscópica dos carvões é um assunto muito controverso. Trabalhos foram realizados para descrever estas estruturas (WARREN, 1934 e 1941; BISCOE e WARREN, 1942). O modelo sugerido por Stoeckli (1990) propôs através da Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução que os carvões mantêm a estrutura do precursor e consiste de lençóis aromáticos empilhados, comumente curvos que se assemelham a uma raspa de madeira, os quais apresentam separação variável de dimensões moleculares entre as pilhas, formando assim microporos tipo fenda, Figura 5.



Figura 5. Estrutura de um carvão ativado.

Fonte: Stoeckli (1990)

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de corantes a partir de águas residuais, porque apresenta boa capacidade adsorptiva de compostos orgânicos, porém seu uso é limitado devido ao seu alto custo de fabricação, aquisição e regeneração, sendo injustificada a sua utilização na maioria das aplicações de controle ambiental (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009). Por esta razão, muitos pesquisadores têm investigado outros

adsorventes com custos menos elevados e tão eficientes quanto os carvões ativados no controle da poluição (ANGIN, 2014).

2.4.3 Tamanho e distribuição de poros em carvões ativados

Os poros são classificados de acordo com seus tamanhos em: microporos, mesoporos e macroporos. A distribuição de tamanhos de poro também é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, pois está relacionado à área total do sólido.

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) baseado nas propriedades de adsorção estabelece uma classificação para os poros:

- Quanto a forma: a expressão poro aberto ou poro fechado é usada para indicar aberturas em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos com comunicação com superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado. Se um poro aberto é tal que permite um fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte (Figura 6).

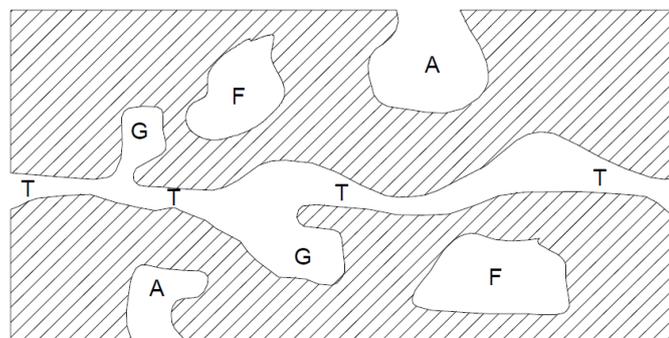


Figura 6. Tipos de poros em um sólido quanto a forma. (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.

Fonte: Gregg (1982)

- Quanto a dimensão do poro
 - poros com diâmetros maiores que 50 nm (500 Å) são chamados de macroporos;
 - poros com diâmetros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) são chamados de mesoporos;
 - poros com diâmetros menores que 2 nm (20 Å) são chamados de microporos.

As determinações do diâmetro e do volume poroso, com auxílio do fenômeno de adsorção de nitrogênio, são obtidas a partir das pressões relativas correspondentes ao ciclo de histerese, que aparecem nas curvas de adsorção/dessorção para os sólidos porosos, e que correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de líquido nos poros. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, e são várias as formas conhecidas hoje em dia, mas todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos de isotermas foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A Figura 7 mostra os seis tipos de isotermas.

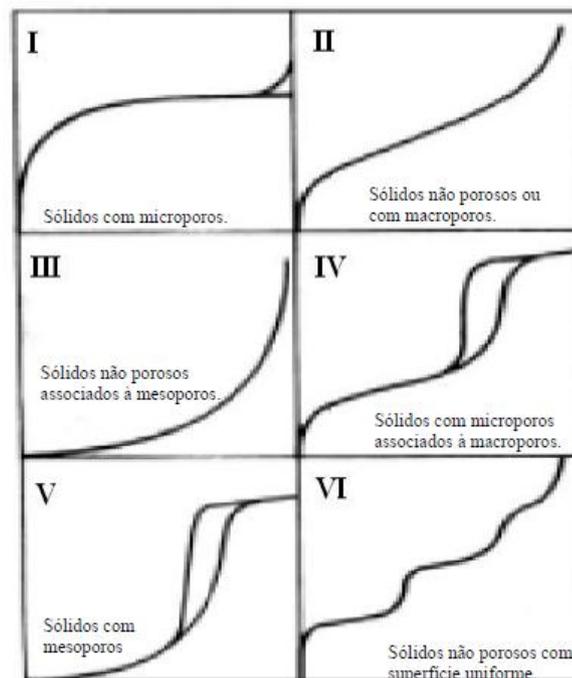


Figura 7. Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI.

Fonte: SING (1982)

As isotermas tipo I são típicas por sólidos microporosos. Ocorrem quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares, e caracterizam sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro do adsorvente SING (1982).

As isotermas tipo II e IV são atribuídas a sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. São os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos, ou macroporoso, onde, o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material SING (1982).

As Isotermas dos tipos III e V são características de sistemas em que as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, isto ocorre quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação, assim, as moléculas desse gás mostram mais afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade SING (1982).

A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns SING (1982).

2.4.4 Utilização de cascas de moluscos bivalves para tratamento de águas residuárias

Em todo litoral Brasileiro é encontrada a *Anomalocardia brasiliiana* (Figura 8) um dos moluscos bivalves marinhos de ocorrência abundante e um dos mais consumidos e comercializados nas costas brasileiras (BOEHS *et al.*, 2010). Outra espécie tropical de moluscos bivalves cultivados no Brasil é a *Crassostrea rhizophorae*, conhecida como ostra do mangue, e facilmente encontrada em estuários, mangues, e na orla das praias (Figura 9) (BOFFI, 1979).



Figura 8. Molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana*.



Figura 9. Molusco bivalve *Crassostrea rhizophorae*

A captura de mariscos e ostras representaram 17,7% e 6,6% do total de pescados realizados artesanalmente no litoral pernambucano com destaque para os municípios de Goiana, Itapissuma e Igarassu (CEPENE, 2008).

Em Igarassu, manguezais sofrem com a poluição ambiental e lixo domésticos, além disso, são encontradas em vários pontos, grandes quantidades de resíduo de mariscos e ostras. À primeira vista, não aparenta um passivo ambiental por se tratar de um resíduo natural, contudo, a produção intensiva gera uma quantidade muito maior de conchas e outros resíduos quando comparada com a produção natural, sobrecarregando o meio ambiente, causando prejuízo aos manguezais e aos rios de Igarassu. Em locais onde existe o depósito desses resíduos, as margens dos rios ficam aterradas, interferindo em toda a dinâmica do manguezal. (BORGES, 2010; BOCCHESI, 2008).

O aumento da atividade vem levantando a questão do descarte desses resíduos. Em alguns países, as conchas têm um destino mais adequado, como: no uso para materiais de construção, matéria-prima na produção de ração para aves, para reconstituição do solo e, também, para remover o fosfato das águas residuárias (PETRIELLI, 2008).

As conchas de moluscos bivalves são formadas por no mínimo uma orgânica e duas calcárias. A camada mais externa consiste em proteínas associadas à quitina, composta por até quatro camadas cristalinas de carbonato de cálcio, posto sobre as formas de cristais. As camadas calcárias podem ser totalmente constituídas de aragonita ou uma mistura de aragonita e calcita. As conchas de mariscos e ostras são ricas em carbonato de cálcio, podendo, após tratamento adequado serem utilizadas em indústria farmacêutica e de papel. Podem também serem associadas a material betuminoso e usadas como enchimento de estradas, na indústria cerâmica, como material impermeabilizante e na correção da acidez do solo (RIMAR, 2010).

Peña-Rodrigues *et al.* (2010) estudaram conchas de mexilhões calcinadas para remoção de mercúrio (Hg(II)) em águas contaminadas, obtendo 90% de remoção em condições ótimas. Asaoca *et al.* (2009) investigaram concha de ostra triturada na adsorção de sulfeto de hidrogênio dissolvidos em águas. As conchas de ostras também foram avaliadas para serem utilizadas na construção civil por Yang *et al.* (2010).

Asaoka e colaboradores (2009) obtiveram resultados eficazes na adsorção de sulfeto de hidrogênio utilizando conchas de ostras trituradas. Utilizando conchas da Nova Zelândia, Currie *et al.* (2007) estudaram o processamento térmico para converter conchas de ostra em óxido de cálcio (Ca) para uso no tratamento de água como agente de remoção de fosfato. Com as conchas tratadas termicamente (60-800°C) conseguiu remoção de 90% e com as conchas *in natura* 40%. Falade (1995) e Yoon (2003) investigaram conchas como agregado em concreto obtendo bons resultados. Nakatani (2009) concluiu em seu estudo que resíduos calcinados (700°C) de conchas de ostras podem ser utilizados como catalisadores na transesterificação do óleo de soja. Remoção acima de 90% foi conseguida por Park e Polprasert (2008) na remoção de fósforo de águas residuárias por conchas de ostras. Hsu (2009) estudou conchas de ostras e concluiu ser um adsorvente barato e eficaz para remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} de águas residuais.

A utilização do resíduo da malacocultura como adsorvente visa contribuir para o crescimento tecnológico e industrial da região, além de promover o gerenciamento adequado desses resíduos de forma sustentável, reduzindo um passivo ambiental.

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção consiste no acúmulo de uma substância em uma interface. É um processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente, no caso de sistemas sólido-líquidos. O adsorvato é a substância a ser adsorvida e o material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

A adsorção é uma importante operação unitária da engenharia química. Ela é aplicada em processos de purificação e separação, mostrando-se como uma opção importante e economicamente viável em diversos ramos de tratamentos industriais.

O processo de adsorção pode ter interações físicas e químicas. Na adsorção física, (fisissorção), as moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por forças de Van der Waals, interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo-dipolo e dipolo induzido que,

mesmo sendo interações de longo alcance, são ligações fracas, em que é possível uma adsorção em multicamadas, significativa a temperaturas relativas baixas, não específica, rápida e reversível. Uma molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície. Na adsorção química (quimissorção), as moléculas ligam-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas com transferência de elétrons entre o adsorvente e adsorvato. As espécies adsorvidas são ligadas por forças de valência, que são as mesmas que ligam os átomos numa molécula. Além disso, a adsorção química pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, pode ser lenta e irreversível e é dada de forma específica, resultando em uma adsorção em monocamada com alto calor de adsorção (RUTHVEN, 1984; Mc CABE *et al.*, 2001).

Os fatores que influenciam o processo de adsorção incluem natureza do adsorvente (área superficial, distribuição do tamanho dos poros, tipo de grupos funcionais presentes na superfície), natureza do adsorvato (polaridade, hidrofobicidade, tamanho da molécula, solubilidade, pois grupos polares diminuem a adsorção, e acidez ou basicidade, que são determinadas, pela natureza do grupo funcional presente). A adsorção pode ainda sofrer influência das condições em que ocorre o processo (temperatura, velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção) (FOGLER, 2002).

2.5.1 Equilíbrio de adsorção – isothermas

As isothermas são decisivas na seleção do material adsorvente, uma vez que mostram a forma como o adsorvato interage com o adsorvente.

A capacidade adsortiva é estimada a partir de dados sobre o equilíbrio de adsorção. Este equilíbrio é obtido quando o número de moléculas que chegam à superfície é igual ao número de moléculas que deixam a superfície do adsorvente em um fluido (CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF, 1993). A distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, este, governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente expostos na forma de isothermas. A obtenção experimental das isothermas é o primeiro resultado no estudo de um sistema adsorvato-adsorvente. Os dados alcançados nesta fase são importantes para se estimar a quantidade total de adsorvente requerida para um dado processo e conseqüentemente dimensionar equipamentos a serem utilizados.

As isotermas podem ser representadas por meio de modelos teóricos, empíricos ou pela combinação destes, que, através de equações, relacionam a massa adsorvida com a concentração do adsorvato restante na fase fluida, em uma temperatura específica (DI BERNARDO, 2005).

O modelo proposto neste trabalho foi o de Langmuir.

2.5.2 Modelos de isotermas

Modelo de Langmuir

A primeira isoterma desenvolvida teoricamente foi a de Langmuir. Em seguida, muitas outras equações foram propostas, usando este conceito nos ajustes dos dados experimentais (BANSAL e GOYAL, 2005).

O modelo teórico de Langmuir (1918) se baseia em que a superfície do adsorvente apresenta sítios de adsorção bem definidos (setores específicos para adsorção), em que cada sítio adsorve apenas uma molécula do adsorvato. Este modelo também demonstra que uma substância quando é adsorvida apresenta a mesma energia em qualquer ponto da superfície do adsorvente e não depende da ausência ou da presença de moléculas vizinhas, sugerindo uma superfície energeticamente homogênea em toda sua extensão. O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre em monocamadas, assim a quantidade referente à saturação desta camada corresponde à quantidade máxima adsorvida na vizinhança.

A relação da concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita segundo a Equação 1:

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad (1)$$

sendo,

q_{eq} = capacidade adsortiva no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

$q_{máx}$ = capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsortiva máxima) ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_A = constante de equilíbrio de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_A = concentração final de adsorvato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Modelo de Freundlich

Freundlich (1906) propôs uma equação empírica que admite uma superfície heterogênea. Assim, a energia de adsorção não é constante e por isso os sítios de adsorção nem sempre estão disponíveis. A ideia do modelo é uma função potencial dos sítios para descrever a energia de adsorção, assim, à medida que a adsorção ocorre na superfície, a energia de adsorção diminui. Este modelo descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada. (FREUNDLICH, 1906)

A isoterma de Freundlich é representada pela Equação 2.

$$q_{eq} = K_{ad} C_A^{n^*} \quad (2)$$

em que,

q_{eq} = capacidade adsortiva no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

K_{ad} = constante relacionada à capacidade de adsorção do sólido;

C_A = concentração final de adsorvato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

n^* = constante relacionada à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície.

Modelo de Langmuir-Freundlich - SIPS

SIPS (1948) propôs uma equação em que combina as equações de Langmuir e Freundlich para estudar a distribuição de energia nos sítios do adsorvente quando a adsorção das moléculas de adsorvato acontece em um sítio específico e sem interações entre eles. Com esta isoterma surgiu o fator de heterogeneidade (n) que está associado à superfície do catalisador (Equação 3).

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot K_A \cdot C_A^n}{1 + K_A \cdot C_A^n} \quad (3)$$

em que,

q_{eq} = capacidade adsortiva no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

$q_{máx}$ = capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsortiva máxima) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

K_A = constante de equilíbrio de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$);

C_A = concentração final de adsorvato ($mg \cdot L^{-1}$).

n = parâmetro de heterogeneidade

2.5.3 Quantificação da adsorção do soluto

A determinação das quantidades adsorvidas em um dado sistema pode ser realizada pela medição da mudança da concentração do soluto na fase líquida (PARFITT e ROCHESTER, 1983). A isoterma é descrita pela Equação 4.

$$\frac{n_0 \Delta x_1}{M} = n_1^s x_2 - n_2^s x_1 \quad (4)$$

em que,

n_0 = total de número de moles da solução antes da adsorção;

Δx ($=x_{1,0}-x_1$) = diminuição em fração molar de componente 1;

M = massa de adsorvente presente;

x_1 e x_2 = frações de moles do componente 1 e 2 no equilíbrio;

n_1^s e n_2^s = números de moles do componente 1 e 2 adsorvidos por grama de massa do sólido.

Para soluções diluídas em que o soluto é mais fortemente adsorvido que o solvente, a equação 5 pode ser simplificada para Equação 5.

$$n_2^s = q_t = \frac{C_{A0} - C_A}{M} \times V \quad (5)$$

em que:

q_t = quantidade de soluto adsorvida na fase sólida ($mg \cdot g^{-1}$);

C_{A0} = concentração inicial de adsorvato ($mg \cdot L^{-1}$);

C_A = concentração final de adsorvato ($mg \cdot L^{-1}$);

V = volume da solução de corante (L);

M = massa de adsorvente (g).

2.5.4 Estudo cinético

Após o conhecimento do equilíbrio de adsorção entre os componentes da mistura a ser separada, o passo seguinte para a modelagem é conhecer as resistências à transferência de massa na partícula do adsorvente.

Possivelmente, a etapa de adsorção não é a determinante na cinética do processo e as etapas de transporte de massa que são muito mais lentas, controlam a taxa global de adsorção. Um adsorvente em contato com uma fase fluida pode apresentar três diferentes resistências à transferência de massa: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão nos macroporos e resistência à difusão nos microporos. Dependendo das características de cada sistema adsorvente-adsorvato, uma destas resistências pode ser dominante, as demais resistências podem ser desprezadas, ou pode ser considerada uma combinação de tais fatores. Se a etapa determinante da adsorção for a difusão interna, o tamanho da molécula do soluto afeta a taxa total de adsorção. Quanto menor o tamanho da partícula do adsorvente maior a taxa de adsorção, desta forma, aumentando o tamanho da partícula, menor será a taxa adsorvativa, a difusão será mais lenta. A resistência à transferência de massa no fluido externo relaciona-se com as características hidrodinâmicas do sistema, que determinam a camada laminar que envolve a partícula sólida. Na região dos macroporos os mecanismos de difusão podem ser diversos, na fase líquida a difusão molecular é o mecanismo dominante, é a etapa mais importante. O efeito da agitação na fase fluida é favorável quando sistemas adsorvativos são controlados pelo transporte na camada limite, já, em sistemas controlados por difusão interna, esta variável não causa melhores resultados (RUTHVEN, 1984; WEBER e SMITH, 1987; BAUP *et al.*, 2000).

A transferência de massa das moléculas da fase líquida para o centro do adsorvente ocorre em 3 etapas sucessivas (WEBER e SMITH, 1987).

1. Transferência através do filme, por difusão externa

Corresponde à transferência das moléculas do seio da solução à superfície externa das partículas. A transferência depende das condições hidrodinâmicas do escoamento do fluido no leito do adsorvente (KUNII; LEVENSPIEL, 1969).

2. Transferência através dos poros do adsorvente (difusão interna ou difusão intrapartícula)

As moléculas se difundem a partir da superfície dos grãos em direção ao centro através dos poros. Essas transferências são geralmente descritas pelos coeficientes de difusão efetivos que compreendem os seguintes fenômenos de migração:

- difusão molecular;
- difusão de Knudsen (empregado quando o livre percurso médio da molécula é maior que o tamanho dos poros);
- escoamento de Poiseuille no caso de poros largos.

3. Adsorção sobre a superfície interna intraparticular envolvendo diferentes mecanismos, como adsorção física, adsorção química, permuta iônica, complexação e precipitação.

2.5.5 Modelos cinéticos

Modelos fenomenológicos de transferência de massa muitas vezes apresentam dificuldade matemáticas, logo, cresceu a necessidade de desenvolvimento de modelos mais práticos matematicamente, ou seja, a criação de modelos empíricos que concordem com os dados experimentais. Estes modelos devem proporcionar um bom ajuste aos dados experimentais e também perspectivas sobre os mecanismos de adsorção (HO e McKAY, 1999a; LAZARIDIS *et al.*, 2003). A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de pseudo-primeira ordem para a adsorção em sistema líquido/sólido. A velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (LAGERGREN, 1898).

Os modelos apresentados neste trabalho foram os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 6) correlaciona os dados experimentais cinéticos, quando a adsorção ocorre devido a uma força motriz gerada a partir de uma diferença de concentração. Utiliza-se este modelo quando o processo de adsorção é

controlado pelo coeficiente de transferência de massa externo. A principal vantagem deste modelo é a simplicidade matemática (HO; MCKAY, 1999a; UZUN e GÜZEL, 2005; SKODRAS *et al.*, 2008; ANNADURAI *et al.*, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (6)$$

sendo K_1 o coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), e K_2 coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{min.g.}(\text{mg})^{-1}$), q_{eq} e q_t representam a quantidade adsorvida de corante (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente.

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Dados cinéticos também podem ser analisados empregando o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem desenvolvidas por Ho *et al.* (1999b), em que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. A taxa de adsorção pode ser descrita pela Equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (7)$$

2.5.6 Termodinâmica do processo adsorativo

Parâmetros termodinâmicos podem fornecer informações mais detalhadas sobre mudanças energéticas próprias ao processo adsorativo.

O cálculo destes parâmetros permite avaliar se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, bem como a espontaneidade do sistema, e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia.

A termodinâmica de adsorção é determinada utilizando os coeficientes de equilíbrio termodinâmico obtidos a diferentes temperaturas, a fim de verificar os eventuais mecanismos de adsorção.

A variação de energia livre de Gibbs (G) é calculada de acordo com a seguinte relação (Equação 8).

$$\Delta G_{Ads} = -RT \ln K_e \quad (8)$$

Sendo K_e a constante de equilíbrio termodinâmico, R é a constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K). K_e é obtida a partir da inclinação da (relação entre q_e/C_e para C_e tendendo a zero) das isoterma de adsorção (LIU, 2009).

Energia livre de Gibbs é dada pela diferença entre a entalpia de adsorção (ΔH_{Ads} em kJ/mol) e a entropia de adsorção (ΔS_{Ads} em J/Kmol), a uma temperatura constante (Equação 9). Assim, ao aplicar este conceito à Equação 10, obtém-se a equação de Van't Hoff (Equação 10) que pode ser usada para determinar os parâmetros termoquímicos através da relação entre $\ln K_e$ e $1/T$, obtendo-se um coeficiente angular igual a $-\frac{\Delta H_{Ads}}{R}$ e um coeficiente linear igual

$$\text{a } \frac{\Delta S_{Ads}}{R}.$$

$$\Delta G_{Ads} = \Delta H_{Ads} - T \cdot \Delta S_{Ads} \quad (9)$$

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H_{Ads}}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S_{Ads}}{R} \quad (10)$$

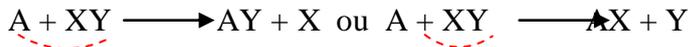
Valores positivos de ΔH_{Ads} indicam um processo endotérmico, que ocorre com absorção de energia, já valores negativos desta grandeza denotam um processo exotérmico, ou seja, com liberação de energia. Valores negativos para ΔG_{Ads} indicam que o processo é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente. Por isso, valores negativos de ΔG_{Ads} implicam em uma maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção. Valores negativos para ΔS_{Ads} demonstram que os corantes são dispostos de maneira ordenada na fase sólida. Portanto, a adsorção provoca uma redução na perturbação do sistema (DOTTO, 2012; DAI, 1998; CHAO, 2005).

2.6 REAÇÕES DE SIMPLES TROCA

Ao longo do trabalho foi visto que o processo para a remoção dos corantes têxteis pelas conchas de mariscos e ostras calcinadas em pó não era adsorptivo. Após estudos, foi sugerido que os corantes têxteis interagem com as conchas de uma forma diferente e que provavelmente ocorre uma reação de simples troca.

Uma reação de simples troca chamada também de reação de substituição ou deslocamento ocorre quando uma substância simples, formada por um único tipo de elemento químico, reage com uma substância composta, originando uma nova substância simples e outra composta.

Genericamente têm-se:



O critério para saber se uma reação de simples troca acontecerá é fornecido de acordo com a reatividade dos elementos em questão. Na literatura é comum verificar uma lista simplificada, onde os elementos são postos em ordem decrescente de reatividade. Através de experimentos envolvendo vários metais e o hidrogênio, foi estabelecida a fila de reatividade dos metais: Li > Cs > Rb > K > Ba > Sr > Ca > Na > Mg > Al > Mn > Be > Zn > Cr > Fe > Cd > Co > Ni > Sn > Pb > H > Sb > Bi > As > Cu > Hg > Ag > Pd > Pt > Au (ATIKINS; JONES, 2001).

Comparando esta informação com a reação entre os corantes estudados e o cálcio das conchas de mariscos e ostras é possível que aconteça a substituição do sódio contido no grupo sulfônico dos corantes pelo cálcio, quando colocados em solução aquosa, pelo fato do cálcio ser mais eletropositivo do que o sódio, e após essa reação ocorre a precipitação dos corantes (seção 4.10).

3 MATERIAS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados os assuntos referentes aos materiais utilizados na remoção dos corantes sintéticos e efluente real de lavanderia têxtil, bem como os métodos e os equipamentos utilizados.

3.1 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

As análises físico-químicas deste trabalho foram realizadas no Laboratório Processos e Tecnologia Ambiental (LPTA/DEC/UFPE), o qual firmou colaboração com a Clariant Brasil para a remoção de diversos corantes presentes em efluentes. Nesta parceria ficou estabelecida a realização de pesquisas de classes distintas de corantes têxteis a fim de avaliar sua adsorção nos adsorventes estudados.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros e equipamentos utilizados nas medições diretas. Os equipamentos seguiram a frequência de calibração indicada pelo respectivo fabricante utilizando as soluções-padrão e procedimentos indicados nos manuais.

Tabela 2. Parâmetros e equipamentos de medição direta utilizados nas avaliações dos experimentos.

Análise	Equipamento, marca/modelo
pH	pHmetro de bancada, Quimis, Q400AS
Condutividade, salinidade	Condutivímetro de campo, Schott, HI8733
Absorbância/concentração	Espectrofotômetro UV-Vis, Thermo, Genesys 10
Turbidez	Turbidímetro portátil, Quimis, Q279P
Cor	Fotômetro Spectroquant, MERCK, nova 60

Foram realizadas ainda análises de sólidos dissolvidos totais, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

3.1.1 Sólidos totais (ST)

A medida de sólidos totais foram realizadas como descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, metodologia 2540B (APHA, 1998).

3.1.2 Demanda química de oxigênio - DQO

A DQO é a quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica existente na água, expressa em mg.L^{-1} .

O método utilizado para a determinação da DQO foi o colorimétrico, seguindo a metodologia 5220 D de refluxo fechado, descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

De acordo com a Norma Técnica do CPRH (2001), “quanto maior for à relação DQO/DBO, menos biodegradável será um efluente. A redução de matéria orgânica não biodegradável será exigida em termos de redução de DQO”.

3.1.3 Demanda bioquímica de oxigênio - DBO

Expressa em termos de concentração de $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$, a DBO é a quantidade de oxigênio requerida na oxidação bioquímica de matéria orgânica existente na água, pela ação de micro-organismos, sob condições específicas.

A DBO foi determinada pelo método manométrico sob incubação a 20°C por 5 cinco dias, utilizando-se o aparelho OXITOP. A amostra de efluente foi adicionada aos frascos do OXITOP. A DBO foi determinada pela variação de pressão (os micro-organismos convertem o dióxido de carbono em oxigênio). Foram adicionadas aos frascos pastilhas de hidróxido de sódio para remover o dióxido de carbono produzido, convertendo-o em carbonato de sódio. Desta forma pode-se fazer a determinação pela queda da pressão.

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES

Nos experimentos foram utilizados dois resíduos da maricultura, as conchas de mariscos *Anomalocardia brasiliiana* e as conchas de ostras da espécie *Crassostrea rhizophorae* ambas coletadas no litoral norte de Pernambuco (Distrito de Tejucupapo – Goiana/PE) e carvão ativado comercial P.A em pó da marca VETEC.

3.2.1 Preparação das conchas de mariscos e ostras

As conchas foram lavadas em água corrente para retirar o excesso de sal, areia e resíduos orgânicos. Posteriormente, foram secas em estufa por 3 horas a 60°C a fim de reduzir sua umidade, para dar prosseguimento ao processo de moagem.

Os adsorventes foram triturados em moinho de rolos e em seguida reduzidos através de pilão e almofariz até atingir a granulometria média de 20, 60 e 100 mesh, classificadas em peneiras da série de Tyler.

A avaliação da eficiência de remoção dos corantes com as conchas *in natura* e tratadas termicamente foi analisada segundo a metodologia realizada por Paiva (2011). Esses estudos indicaram a necessidade da calcinação para as conchas de marisco e ostras, por apresentarem baixa eficiência de remoção quando *in natura*.

Todos os experimentos deste trabalho foram realizados com as conchas dos mariscos ativadas termicamente a 1000 °C durante 3 horas em mufla Quimis Q318M21 (PAIVA, 2011). Este procedimento foi realizado analogamente para as conchas de ostras. Os adsorventes foram armazenados em dessecador para uso posterior.

3.3 PREPARAÇÃO DOS EFLUENTES SINTÉTICOS

Os corantes utilizados neste trabalho foram doados pela Clariant Brasil. Foram escolhidas três classes de corantes aniônicos diferentes. Todas essas classes são utilizadas pelas indústrias de tecidos. Corantes aniônicos foram selecionados porque os materiais utilizados para o tratamento de remoção desses corantes em solução aquosa possuem superfície com carga positiva, capazes de interagir melhor com substâncias com cargas negativas.

Foram preparadas soluções aquosas dos corantes aniônicos CD - Drimaren azul CL-R p de caráter reativo (Figura 10a), IA – Indosol amarelo SF-2RL p (Figura 10b), CL - Lanasyn violeta F-BL 180 de caráter ácido (Figuras 10c), CI - Indosol azul turquesa FBL p 140 de caráter direto (Figura 10d) a diferentes concentrações. de acordo com cada ensaio, variando de 15 a 20.000 mg.L⁻¹.

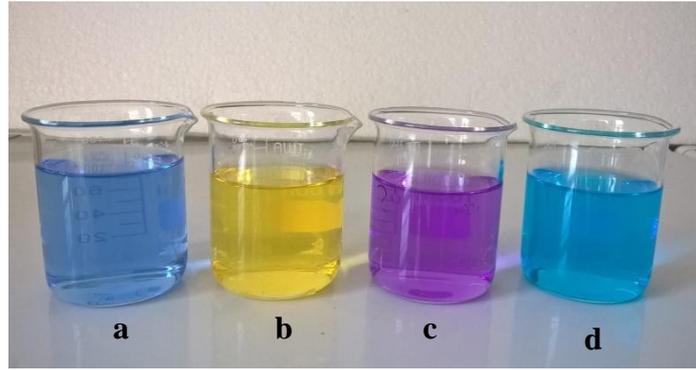


Figura 10. Corantes utilizados nos experimentos. a) Drimaren azul b) Indosol amarelo c) Lanasyn violeta d) Indosol azul turquesa.

O comprimento de onda desses corantes, no qual há uma absorbância máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) é de 596, 398, 590 e 665 nm, respectivamente para os corantes CD, IA, CL, CI. Como a absorbância segue a lei de Lambert-Beer, foi possível obter previamente uma curva analítica de concentração *versus* absorbância de cada um dos corantes a diferentes concentrações.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CONCHAS E CARVÃO ATIVADO

A caracterização dos materiais carvão ativado comercial, conchas de mariscos e ostras *in natura* e tratados termicamente a 1000 °C/3h foi realizada através de medidas do tamanho e volume dos poros, de difração de raios-x, de fluorescência de raios-x e de microscopia eletrônica de varredura. Essa etapa ocorreu na Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos da Universidade Federal do Ceará e no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.4.1 Área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros

A análise da área superficial e volume dos poros foi realizada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (N_2). O método baseia-se na determinação do volume de N_2 adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), a pressões relativas (P/P_0). O equipamento utilizado foi o Micromeritics ASAP[®] 2420 Accelerated Surface Area and Porosimetry System.

3.4.2 Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X

As análises foram realizadas em um difratômetro DMAXB da Rigaku, operando a 40 kV e 30mA, com o ângulo de incidência variando de 5 a 70°.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica e microestrutural das conchas de mariscos e ostras em pó *in natura* e calcinadas e do carvão ativado comercial em pó foi realizada com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Primeiramente as amostras passaram por um metalizador modelo LEICA EM SCD 500, com o intuito de atrair elétrons para melhoria de qualidade na imagem. Uma camada de ouro de espessura de 10nm foi depositada sobre a amostra sob uma corrente 40 mA, no tempo de 60s. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura modelo QUANTA 200F, com EDS/EBSD, que possui magnificação de 20 a 400.000 vezes.

3.5 ENSAIOS PRELIMINARES

3.5.1 Efeito da composição do papel de filtro nos ensaios

Em processos que necessitem de separação de fases é comum realizar a filtração das amostras. Contudo, foi observado que o papel de filtro retém uma parte dos corantes podendo indicar falsos resultados na leitura da concentração final. Nesse caso, para corrigir essa diferença, foram realizados testes em duplicata, para obter uma correlação (fator) entre a concentração inicial e a concentração final após processo adsorptivo e filtração e, conseqüentemente, corrigir os resultados.

Assim, foram preparadas soluções de corante em concentrações na faixa de 5 a 90 mg.L⁻¹. Em seguida foram deixadas sob agitação em mesa agitadora Quimis Q225M por 30 minutos a 300 rpm. Posteriormente, foi realizada centrifugação das amostras a 6000 rpm por 20 minutos e por último, filtração em papel de filtro faixa azul. Os valores das leituras das concentrações das soluções antes e após o processo descrito acima foram correlacionados através de um ajuste linear com a finalidade de encontrar uma correlação matemática que compensasse a remoção dos corantes devido à interferência do papel de filtro.

3.5.2 Efeito do pH na remoção dos corantes

A influência do pH inicial na remoção dos corantes foi realizada com um dos corantes aniônicos, o corante CD. Foi escolhido apenas um porque todos os corantes apresentam os mesmos grupos funcionais e também comportamento semelhante na variação de pH durante suas remoções, utilizando as conchas de mariscos e de ostras. Esta influência foi avaliada adicionando 0,5 g da concha de ostra em 25 mL da solução do corante com o pH previamente ajustado com HCl ou NaOH a $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de 2, 3,4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. A mistura foi colocada em agitação de 150 rpm por 30 minutos a 27°C , após esse período, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm e filtrada em papel de filtro faixa azul e a leitura da concentração final realizada em espectrofotômetro. Este experimento foi realizado apenas com as conchas de ostras, representando as conchas, porque os corantes se mostraram eficientes tanto com as conchas de ostras quanto com as dos mariscos.

Os pontos de carga zero (PCZ) das conchas e carvão ativado foram determinados pelo método modificado desenvolvido por Newcombe, Hayes e Drikas (1993). Este método se baseia no fato de que um sólido em meio aquoso pode absorver íons H^+ e OH^- e que sua carga superficial depende do pH da solução.

Foram adicionados a frascos de Erlenmeyer de 125 mL, 20 mL de solução de NaCl $0,050\text{mol.L}^{-1}$ com pH inicial (pH_i) previamente ajustado de 2 a 11 pela adição de HCl $0,1\text{mol.L}^{-1}$ ou NaOH mol.L^{-1} . Em seguida foram acrescentados separadamente 0,05 g dos materiais (conchas de mariscos e ostras a 100 mesh e carvão ativado) em frascos de Erlenmeyers e imediatamente, foram tampados. As suspensões foram deixadas sob agitação constante a 150 rpm em mesa agitadora e 27°C por 48 horas, para que atingissem o equilíbrio. Decorrido o tempo de contato, as suspensões foram centrifugadas a 5000 rpm por 10 minutos e os valores de pH final das soluções (pH_f) sobrenadantes foram medidos. O valor do pH no qual o potencial de carga é zero (pH_{pcz}) é o ponto em que a curva de $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ em função do pH_i cruza a linha do zero, ou seja, ponto de pH em que em que a carga líquida da superfície do material é neutra, a qual é determinada quando o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ é igual ao pH_{final} da solução (CALVETE *et al.*, 2009).

3.5.3 Planejamento fatorial

Este estudo estatístico teve como finalidade investigar a influência da quantidade de massa de sólido (M) e granulometria (G) do adsorvente, salinidade da solução (S) e agitação (A) do processo sobre a capacidade de adsorção do sistema.

Foi realizado um planejamento de 2^4 completo, acrescido de um ponto central para as conchas de ostras e mariscos e 2^3 para o carvão ativado. A variável granulometria não foi estudada para o carvão ativado porque este já se apresentava na forma pulverizada.

Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata, com o ponto central em triplicata. As condições experimentais estão na Tabela 3. Os níveis dos fatores investigados para os corantes estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 3. Condições experimentais para os planejamentos fatoriais.

Corantes	CI, CD, CL
Concentração inicial	15 mg.L ⁻¹
Volume da solução	25 mL
Tempo	30 minutos
Temperatura	30 °C

Tabela 4. Fatores e níveis para os planejamentos fatoriais.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Quantidade de massa (g)	0,5	1,25	2,0
Granulometria (Mesh)	100	60	20
Agitação (rpm)	150	300	450
Salinidade (g/L)	0	4,7	9,4

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e a resposta estudada foi a capacidade adsorptiva, ou seja, a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_t).

Os valores da quantidade de adsorvente e da granulometria investigados estão dentro da faixa estudadas por pesquisas realizadas com corantes aniônicos utilizando carvão ativado

(ANGIN, 2014) e adsorvente natural (WANYONYI *et al.*, 2014). Valores da agitação ficaram dentro da faixa de capacidade do equipamento utilizado. Os valores da salinidade estudados foram baseados nos valores medidos de um efluente real, disponibilizado pela lavanderia Mamute, localizada em Toritama-PE. O efluente foi coletado no tanque de equalização, após ter passado por um tratamento preliminar composto de gradeamento e coagulação, em seguida o efluente foi armazenado a 5 °C. As soluções salinas de corantes foram produzidas com cloreto de potássio (NaCl).

Foi adicionado a frascos de Erlenmeyers o adsorvente e a solução de corante, em seguida foram colocados sob agitação em mesa agitadora Quimis Q225M de acordo com as condições da Tabela 16.

Após o processo, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm durante 20 minutos e em seguida filtrada em papel de filtro faixa azul. As concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda correspondente de cada corante. Este procedimento foi repetido para todos os experimentos subsequentes.

3.6 ENSAIOS LABORATORIAIS EM BATELADA

3.6.1 Ensaios de equilíbrio

As condições para o estudo do equilíbrio estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições de trabalho utilizadas no estudo do equilíbrio de adsorção

Corantes	CI, CD, CL
Concentração inicial	15 a 20.000 mg.L ⁻¹
Volume da solução	25 mL
Adsorvente	0,5g; carvão em pó
Temperatura	30, 45, 60 °C

As soluções de corante foram adicionadas a Erlenmeyers de 125 mL contendo o carvão ativado. O recipiente fechado foi submetido às condições de agitação de 150 rpm para todos os corantes utilizando o adsorvente. O tempo utilizado neste ensaio foi de 30 minutos. Esse foi o tempo proposto após a realização do estudo cinético. Este procedimento foi

realizado em duplicata e repetido para as três temperaturas controladas. Foram necessárias altas concentrações iniciais para garantir a saturação do adsorvente.

Após o ensaio de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas e filtradas. As concentrações das soluções resultantes foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS, através da curva padrão do corante analisado. As amostras cujas concentrações foram superiores a faixa linear, foram diluídas.

Os resultados dos ensaios adsorptivos de equilíbrio foram ajustados aos modelos das isotermas de Langmuir-Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos do processo foram obtidos a partir dos experimentos nas três temperaturas investigadas, realizadas nos ensaios de equilíbrio.

O estudo de equilíbrio foi realizado apenas para a adsorção dos corantes no carvão ativado, pois a remoção dos corantes pelas conchas de mariscos e ostras segue outro tipo de interação, uma reação de simples troca, seguida de precipitação.

3.6.2 Ensaio cinéticos

As condições experimentais para a realização dos ensaios cinéticos estão definidas na Tabela 6. As soluções de corantes foram adicionadas a frascos de Erlenmeyers de 125 mL, contendo os materiais em análise e colocadas sob agitação em mesa agitadora nos tempos de 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120 minutos. Após o intervalo de tempo as suspensões foram centrifugadas e filtradas. As concentrações finais de corante no sobrenadante foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS. Dois modelos cinéticos de uso comum na literatura foram ajustados aos dados experimentais: cinética de *pseudo-primeira* ordem, *pseudo-segunda* ordem. A agitação foi de 150 rpm em mesa agitadora para os corantes utilizando carvão ativado, conchas de mariscos e conchas de ostras apenas os corantes CI e CD, para o corante CL foi utilizada agitação de 450 rpm.

Tabela 6. Condições de experimentais dos ensaios cinéticos.

Adsorvente	0,5 g; 100 Mesh
Concentração inicial	15 (mg.L ⁻¹)
Temperatura	30 (°C)
Volume da solução	25 mL

Além da medição da concentração final dos corantes, foi avaliada a concentração em mg.L^{-1} de cálcio no sobrenadante das misturas conchas e solução aquosa de corantes após o tempo de reação.

As análises do cálcio contido no sobrenadante foi determinado pelo método de determinação de cálcio descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, metodologia 3500Ca (APHA, 1998). As análises foram realizadas em duplicata.

3.6.3 Estudo da solubilidade do cálcio em meio aquoso

Foi realizado um estudo cinético para verificar a influência do tempo na solubilidade do cálcio em água (lixiviação do cálcio em meio aquoso). Foram pesadas 0,5 g de conchas de ostras a 100 mesh e adicionadas à 25 mL de água destilada (o que equivale a 20.000 ppm de concha na água) nos tempos de 1 a 60 minutos. As fases foram separadas por centrifugação a 5000 rpm durante 10 minutos.

A proporção concha e água foi a mesma utilizada nos experimentos de remoção dos corantes.

Como as conchas de mariscos e ostras calcinadas apresentaram o mesmo composto e possuem comportamentos semelhantes nos resultados de remoção dos corantes, este experimento foi realizado apenas com as conchas de ostras.

3.6.4 Influência do Cálcio na remoção dos corantes

Para determinação do percentual de remoção conduzida por influência dos íons cálcio foram misturados conchas de mariscos e ostras calcinadas em pó e água destilada em Erlenmeyers na proporção de 1:50. Em seguida, a suspensão foi colocada sob agitação constante de 150 rpm durante 30 minutos. A solução sobrenadante foi separada por centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos e filtração em papel de filtro faixa azul.

Em seguida, foram preparadas em frascos de Erlenmeyers, soluções 1:1, contendo 20 mL do sobrenadante, preparado na etapa anterior, e 20 mL das soluções de corantes (com concentração variando de 15 a 200 mg.L^{-1}), as amostras foram colocadas sob agitação em mesa agitadora a 150 rpm por 30 minutos a 27 °C. Após o período de contato as amostras

foram centrifugadas a 5000 rpm por 10 minutos e a concentração final da solução sobrenadante foi lida em espectrofotômetro.

O percentual de remoção dos corantes pelo sobrenadante das conchas foi calculado pela equação 11, em que C_i é a concentração inicial de corante e C_f é a concentração final de corante.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (11)$$

3.6.5 Estudo de remoção de cor de um efluente de lavanderia têxtil real

O efluente têxtil utilizado foi cedido pela Indústria de confecção Kikorun, situada no município de Caruaru em Pernambuco (Figura 11). Os ensaios de remoção de cor foram realizados utilizando conchas de ostras, coagulante comercial cedido pela empresa fornecedora do efluente e carvão ativado. Estes três agentes de tratamento foram utilizados a fim de realizar uma comparação nos níveis dos parâmetros de avaliação como cor aparente, turbidez, DQO, DBO e pH.



Figura 11. Efluente de lavanderia têxtil.

3.6.5.1 Estudo da concentração de conchas calcinadas ideal para remoção de cor do efluente de lavanderia têxtil

A influência da concentração de conchas de ostras a serem utilizadas no processo de remoção de cor foi avaliada.

Foram utilizadas concentrações de 1 a 2500 mg.L⁻¹ de conchas de ostras calcinadas, a estas foram adicionadas a 25 mL do efluente e colocadas sob agitação de 150 rpm por 10 minutos à temperatura de 27° C.

Após o tempo de contato utilizando o sobrenadante decantado naturalmente por uma hora, foram realizados testes de pH, cor e concentração final de corante em espectrofotômetro.

3.6.5.2 Processo de remoção de cor com conchas de ostras

Com o melhor resultado de quantidade de massa requerida para remoção satisfatória da cor pelas conchas, foi realizado experimento em maior quantidade, para 1000 mL de efluente a fim de se obter resultados de ensaios complementares.

O efluente foi colocado sob agitação em Jar Test QUIMIS a 150 rpm. Foram adicionadas as conchas de ostras e o processo de agitação durou 10 minutos. Após este procedimento, esperou-se a decantação natural por uma hora e com o sobrenadante foram realizadas as análises de cor, pH, turbidez, sólidos totais, DQO, e DBO.

3.6.5.3 Processo de remoção de cor por coagulantes comerciais

Os ensaios com o coagulante (policloreto de cloreto de alumínio a 37%) e o floculante (polímero zetag 8125 da BASF) comerciais foram realizados utilizando as mesmas concentrações praticadas pela indústria de tecidos que doou o efluente, 400 mg de policloreto de alumínio (PCA) para cada 1000 mL de efluente e 2 mg de polímero catiônico (PCT) para 1000 mL de efluente. O efluente foi colocado sob agitação em Jar Test QUIMIS a 150 rpm. Primeiramente é adicionado o PCA e após 5 minutos é adicionado o PCT o processo tem duração de 10 minutos. Após este procedimento, esperou-se a decantação natural por uma hora e com o sobrenadante foram realizadas as análises de cor, pH, turbidez, sólidos totais, DQO, e DBO₅.

3.6.5.4 Processo de remoção de cor com carvão ativado

Para a remoção de cor por carvão ativado foi utilizada quantidades de 2.000 e 20.000 mg de carvão para 1000 mL de efluente. O procedimento de remoção foi o mesmo descrito na seção 4.6.5.2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados e discussões referentes à caracterização dos materiais (conchas de ostras e mariscos e carvão ativado comercial) utilizados na remoção dos corantes Drimaren azul, Indosol amarelo, Lanasyn violeta e Indosol azul turquesa e de um efluente real. Será mostrado o estudo de modelagem cinética de remoção pelas conchas e carvão ativado e de equilíbrio de adsorção dos corantes para o carvão ativado. Além de estudos para tratamento de efluente real de lavanderia têxtil.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A caracterização dos materiais foi realizada mediante análise de difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura - MEV, espectrometria de fluorescência de Raios-X - FRX e análise de área superficial, volume e diâmetro médio dos poros.

4.1.1 Difração de Raios-X

A Figura 12 apresenta o difratograma para as conchas de mariscos e ostras em pó *in natura*, onde se observa um material com estrutura cristalina bem definida, contendo uma mistura de fases compostas aragonita e calcita (RIMAR, 2013).

A aragonita e a calcita são formas cristalinas do carbonato de cálcio (CaCO_3) e se diferem apenas pelo o arranjo cristalino (YOON, 2003).

As conchas de mariscos *in natura* apresentam picos característicos de aragonita e calcita, Figura 12a, já as conchas de ostra *in natura*, Figura 12b, mostra pico característico de calcita (YOON, 2003; RIMAR, 2013).

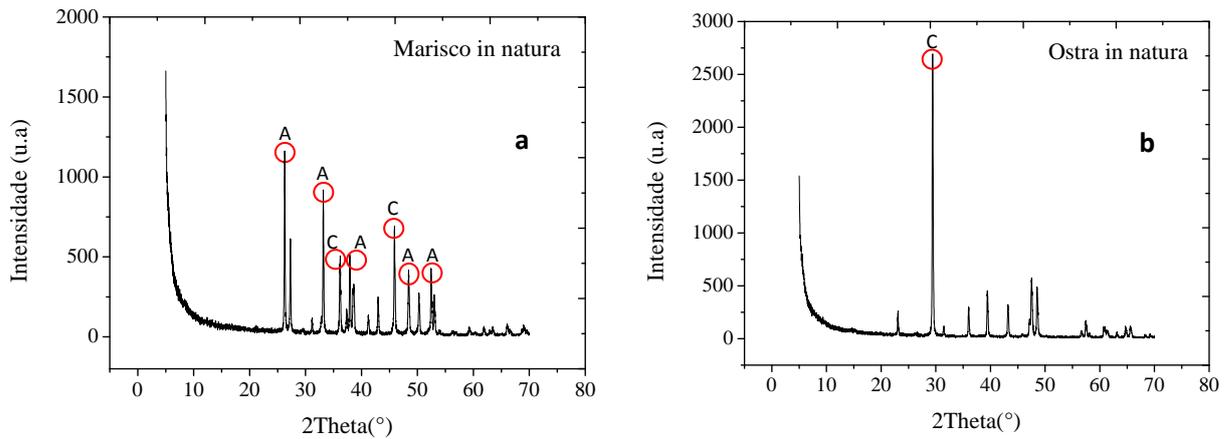


Figura 12. Difratoograma de raios X das conchas *in natura* de mariscos (a) e ostras (b). A: aragonita e C: calcita

Após a calcinação as conchas (Figura 13a e 13b) apresentaram picos característicos de óxido de cálcio (CaO).

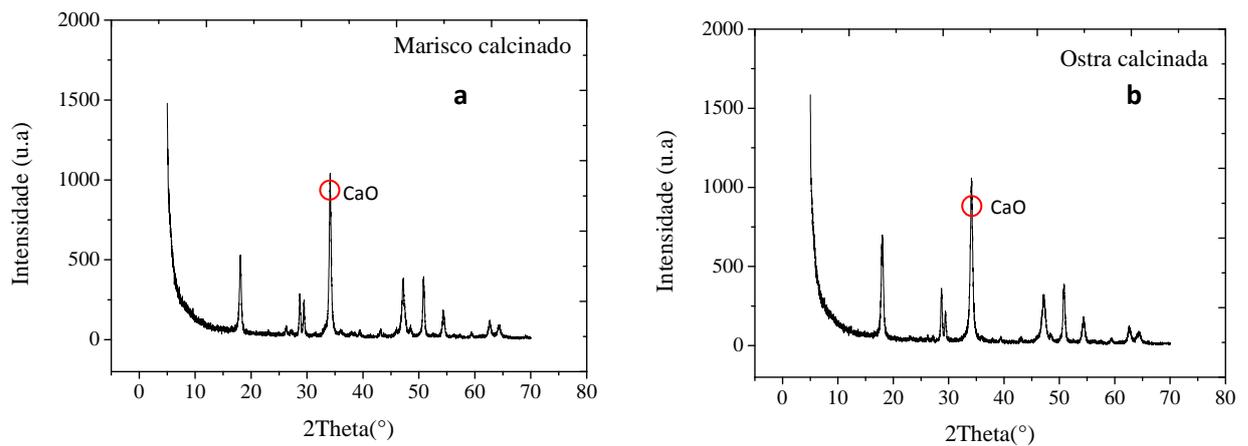


Figura 13. Difratoograma de raios X das conchas calcinadas de mariscos (a) e ostras (b).

Comparando-se os difratogramas destas conchas, com os de outras conchas de diferentes moluscos bivalves, por exemplo, pode-se verificar, que são quimicamente similares, o exoesqueleto das conchas de marisco e ostra é constituído principalmente por carbonato de cálcio sob a forma morfológica de aragonita e calcita, respectivamente (ASAOCA *et al.*, 2009; BESSLER e RODRIGUES, 2008; LÉCUYER, 2012; SILVA e DEBACHER, 2010).

Quando aragonita é aquecida a 400°C se converte em calcita. A temperatura de decomposição da calcita em óxido de cálcio fica em torno de 898°C a 1 atm (SOARES, 2007). Esta reação endotérmica, conhecida como calcinação, é descrita pela Equação 12.



O óxido de cálcio resultante da reação de calcinação das cascas das conchas apresenta porosidade maior que o carbonato cálcio da estrutura original. Este fato é previsto devido a liberação do dióxido de carbono (CO₂) do CaCO₃. Durante o processo, pode ocorrer a formação de poros e aglomeração de novos retículos cristalinos. Mas, em calcinação realizada acima de 1000 °C (supercalcinação), o óxido pode sofrer sinterização, redução da porosidade pela aglomeração das partículas cristalinas (ÁVILA *et al.*, 2010; BRUNO, 2008).

A Figura 14 mostra a análise da mineralogia do carvão ativado comercial pulverizado realizada por um difratograma de Raios-X (DRX). O DRX é característico de uma matéria amorfa sem a presença de materiais cristalinos, composto basicamente por carbono e oxigênio, o pico correspondente ao intervalo entre 20 e 30° é identificado como o de carbono grafite. Este tipo de difratograma foi também apresentado por Saygili *et al.* (2015), quando utilizou resíduo do processamento industrial de uva para conversão em carvão ativado. Este autor salientou a natureza amorfa do material e identificou o pico mais alto do difratograma como sendo do agente ativador do carvão ativado, agregado em sua estrutura, provavelmente traços de composto de zinco.

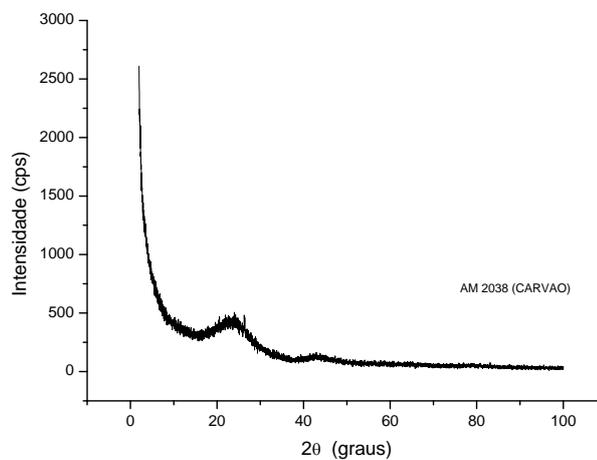


Figura 14. Difratograma de raios X do carvão em pó.

4.1.2 Análise dos materiais por Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A análise de MEV representa uma ferramenta muito útil para avaliar a morfologia das partículas de materiais (formas e textura). Foram analisadas as conchas de ostras e mariscos *in natura* e calcinadas a 1000 °C e o carvão ativado comercial em pó.

4.1.2.1 Análise das conchas de mariscos e ostras por MEV

A análise morfológica e microestrutural das conchas de mariscos e ostras antes (*in natura*) e após a calcinação a 1000°C está ilustrada nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

As conchas de mariscos apresentam características rugosas semelhantes na superfície às conchas de ostras. As conchas de mariscos revelam partículas retangulares, enquanto que as conchas de ostras apresentam partículas pontiagudas. Essa diferença morfológica na estrutura das conchas pode ser em decorrência de sua estrutura cristalina.

Tanto a calcita quanto a aragonita apresentam estrutura do CaCO_3 . O sistema cristalino da calcita é trigonal (romboédrico) e o da aragonita, hexagonal (ortorrômbica), que é um polimorfo da calcita, diferindo dela na forma de cristalização ortorrômbica (SILVA, 2007).

Após a calcinação observa-se a diminuição das partículas das duas conchas, a superfície ficou claramente mais enrugada. Pode-se verificar que os materiais ficaram mais expandidos, Figuras 17 e 18.

As conchas *in natura* não apresentaram poros na superfície (Figuras 15 e 16), já após a calcinação estas se mostraram com alguma estrutura porosa, Figuras 17 e 18 (SHIZARD-SIBONI *et al.*, 2014). E estes resultados estão de acordo com as análises de área superficial (seção 4.1.4), as conchas obtiveram um incremento de 25,8% (conchas de mariscos) e 51,45% (conchas de ostras) na área superficial após serem calcinadas.

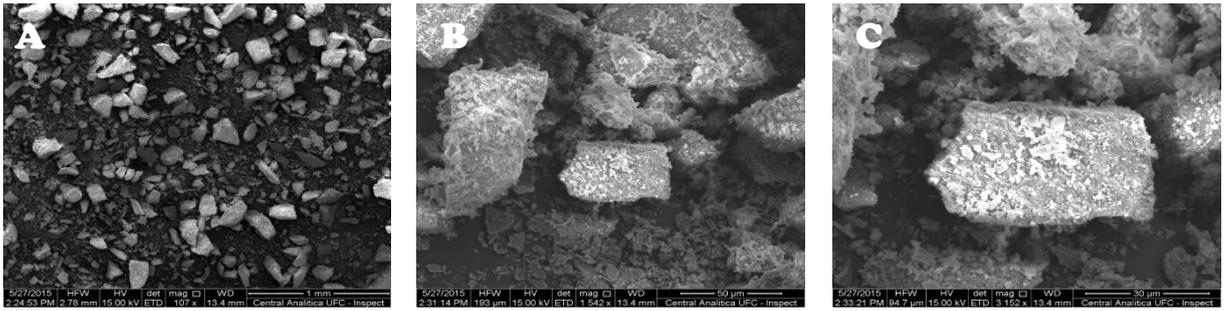


Figura 15. Micrografias das conchas de Marisco *in natura* A (100x), B (1500x) e C (3000x).

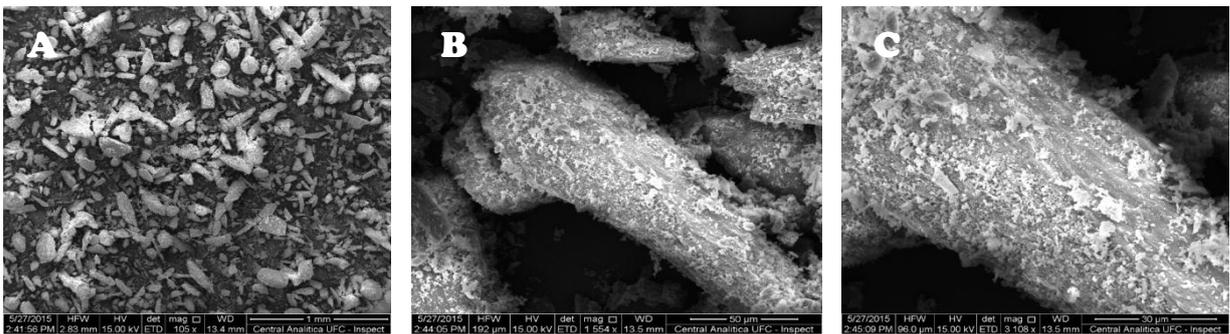


Figura 16. Micrografias das conchas de ostras *in natura* A (100x), B (1500x) e C (3000x).

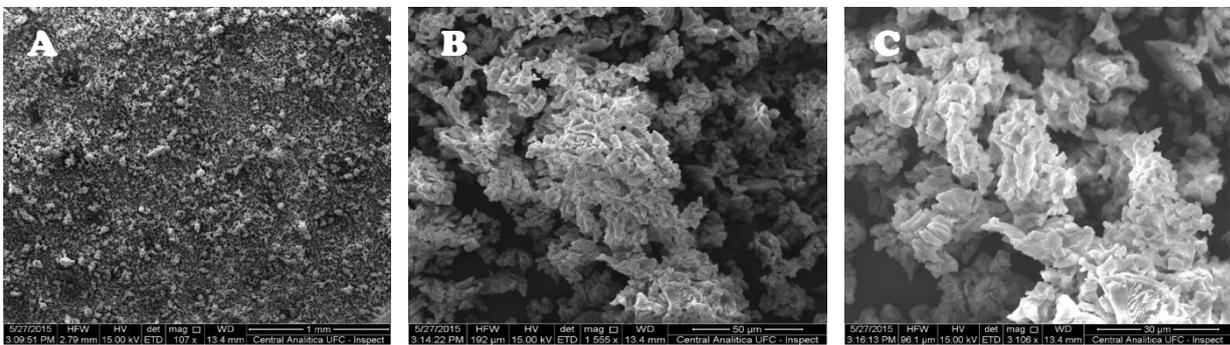


Figura 17. Micrografias das conchas de marisco calcinadas A (100x), B (1500x), C (3000x).

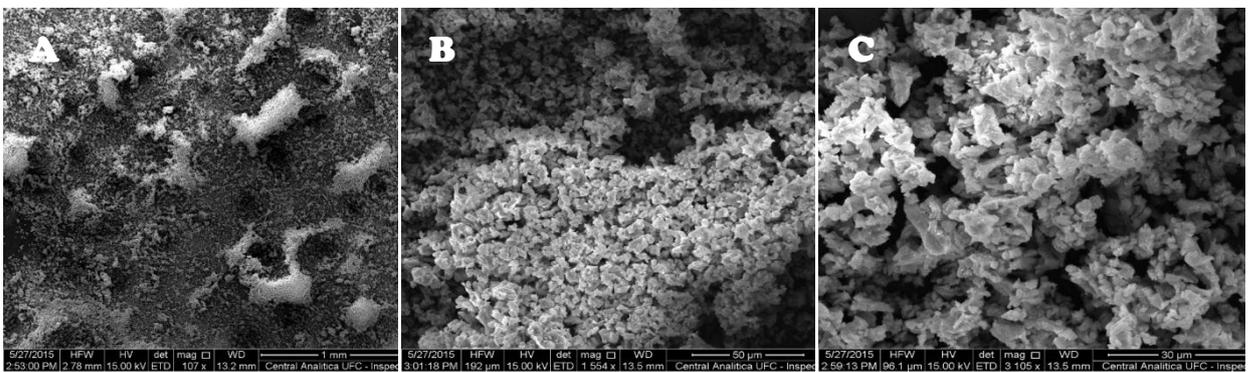


Figura 18. Micrografias das conchas de ostras calcinadas A (100x), B (1500x), C (3000x).

4.1.2.2 Análise do carvão ativado comercial por MEV

A Figura 19 mostra a estrutura microporosa do carvão ativado comercial utilizado neste trabalho, onde se observam poros regulares e abundantes.

Quando se compara esta superfície com aquela observada nas Figuras 17 e 18, verifica-se a quase total inexistência de poros na superfície das conchas. Este carvão ativado apresenta uma área superficial e volume de poros muito maior do que as conchas (seção 4.1.4).

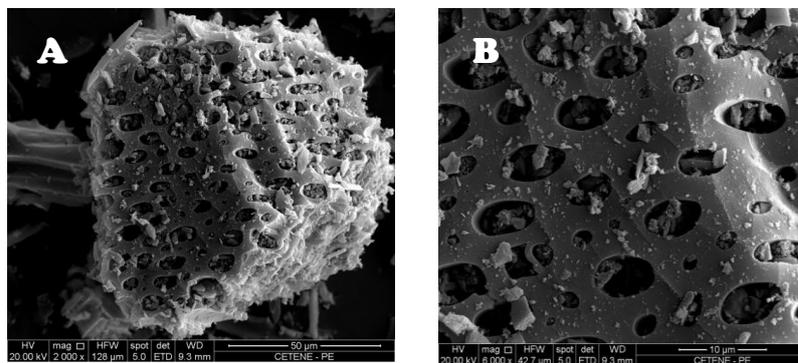


Figura 19. Micrografias do carvão ativado A (2000x), B (6000x).

4.1.3 Análise de composição elementar por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica analítica de fluorescência de Raios-X (XRF) foi utilizada para a avaliação da composição elementar presente nas amostras de conchas de mariscos e ostras.

Na Tabela 7 é apresentada a análise elementar das conchas de mariscos e ostras, foi observado que as conchas apresentaram um conteúdo de cálcio acima de 98,5%, os quais se encontram dentro das faixas típicas designadas para estes tipos de materiais (ASAOCA, 2009; LEE, 2008).

Tabela 7. Análise elementar das conchas de mariscos e ostras.

Quantidade de elementos químicos que compõe as conchas (%)									
Materiais	Ca	Fe	Sr	Al	S	Cl	K	P	Si
Marisco <i>in natura</i>	98,5	0,66	0,45	0,16	0,11	0,10	0,06	0	0
Ostra <i>in natura</i>	99,7	0	0,18	0	0	0,03	0,05	0,08	0
Marisco calcinado	98,6	0,22	0,18	0,22	0,21	0	0	0,16	0,46
Ostra Calcificada	99,2	0,09	0,23	0	0,17	0	0	0,13	0,13

As conchas apresentam também outros elementos em sua superfície, como sódio, cloro, alumínio, ferro e silício, que podem estar incorporados à estrutura da concha ou serem provenientes de material aderido a sua superfície no instante da preparação do material.

4.1.4 Análise da área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros das conchas de mariscos e ostras e carvão ativado.

A Tabela 8 apresenta os valores da área superficial, volume médio dos poros na adsorção e diâmetro médio dos poros encontrados a partir do método proposto por BET.

Observa-se que a calcinação causou um aumento na área superficial das conchas em relação às *in natura*. Nas conchas de marisco esse aumento foi de 25,5%, já para as conchas de ostras esse incremento foi de 50,2%. O volume poroso aumentou em 40,8% para as conchas de marisco e 74,6% para as conchas de ostras. Entretanto o diâmetro do poro para as duas conchas permaneceu praticamente inalterado, tendo uma redução de 8,9% para o marisco e 3% para as ostras.

A área superficial e volume dos poros das conchas calcinadas de ostras foram 4,69 e 22,5% superiores às do marisco, respectivamente. Os valores da área superficial e volume dos poros foram superiores para o carvão ativado comercial pulverizado em relação às conchas calcinadas.

Tabela 8. Resultado das análises da área específica, volume e diâmetro médio dos poros para as conchas de mariscos e ostras e carvão ativado.

Conchas de Marisco	<i>in natura</i>	Calcinação
Área Superficial (BET)	1,59 m ² .g ⁻¹	2,0 m ² .g ⁻¹
Volume acumulado dos poros na adsorção com diâmetros entre 17.000 Å e 3000.000 Å:	4x10 ⁻³ cm ³ .g ⁻¹	5,7x10 ⁻³ cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro médio dos poros na adsorção (4V/A):	248,5 Å	226,2 Å
Conchas de ostras		
Área Superficial (BET)	1,38 m ² .g ⁻¹	2,09 m ² .g ⁻¹
Volume acumulado dos poros na adsorção com diâmetros entre 17.000 Å e 3000.000 Å:	3,9x10 ⁻³ cm ³ .g ⁻¹	6,9x10 ⁻³ cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro médio dos poros na adsorção (4V/A):	327,0 Å	317,1 Å
Carvão ativado comercial		
Área Superficial (BET)		704,2 m ² .g ⁻¹
Volume acumulado dos poros na adsorção com diâmetros entre 17.000 Å e 3000.000 Å:		300,7 cm ³ /g
Diâmetro médio dos poros na adsorção (4V/A):		0,40 Å

A aragonita apresenta uma maior densidade e um considerável aumento de solidez ou maior resistência à quebra em relação à calcita (BESSLER; RODRIGUES, 2008). Isso pode explicar a vantagem da área superficial e do volume dos poros das conchas de ostras em relação às conchas de mariscos. O óxido de cálcio resultante da calcinação das conchas pode ser distinto dependendo do material original.

As áreas superficiais das conchas de mariscos e ostras encontradas neste trabalho estão bem próximas da encontrada por Yoon *et al.* (2003) em sua pesquisa sobre as características físico-químicas de conchas de ostras provenientes da costa sul da Coreia, 1,75 m²/g.

O diâmetro médio das conchas indicam que a maior parte do volume dos poros são mesoporos, já os resultados do carvão ativado indicam que a superfície deste material é formada por microporos.

Paiva (2011) verificou o aumento na eficiência de remoção de um corante aniônico após a calcinação de conchas de mariscos. Pelas análises de caracterização dos materiais do presente trabalho foi verificada a importância da calcinação das conchas para remoção dos corantes aniônicos estudados. Em uma busca na literatura foi encontrado que o óxido de cálcio é utilizado como agente precipitador de substâncias aniônicas no tratamento de água e efluentes (JIMENEZ *et al.*, 2004).

Normalmente os carvões ativados são formados por microporos, mas em adsorção em fase líquida, materiais constituídos por meso e macroporos são mais indicados, pois facilitam a entrada de moléculas grandes, como a dos corantes, para o interior da partícula. Os carvões ativados além da sua elevada superfície específica podem apresentar uma grande quantidade de grupos funcionais, como, grupos carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, pironas, entre outros. Além da elevada superfície interna desejada para um adsorvente, os grupos funcionais também são importantes, pois podem contribuir com a ligação entre o adsorvato e a superfície, este fenômeno pode ocorrer por troca iônica, por exemplo, levando a uma quimissorção (KRUPPA; CANNON, 1996; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000; LYUBCHIK *et al.*, 2004; LEYVA-RAMOS *et al.*, 1995).

4.2 INFLUÊNCIA DO PAPEL DE FILTRO

A finalidade deste ensaio foi avaliar a quantidade retida de corante no papel de filtro durante a filtração das amostras. As concentrações das soluções de cada corante foram medidas antes (F_a) e após a filtração (F_p). Os valores foram correlacionados, obtendo-se uma relação linear.

As equações da reta 13, 14, 15 e 16 fornecem os valores das absorvâncias antes da filtração para o CI, CD e CL, respectivamente. As equações obtiveram coeficientes de correlações superiores a 0,999.

$$F_{a_{CI}} = 1,1525 \cdot F_{p_{CI}} \quad (13)$$

$$F_{a_{CD}} = 1,0606 \cdot F_{p_{CD}} \quad (14)$$

$$F_{a_{CL}} = 1,1034 \cdot F_{p_{CL}} \quad (15)$$

$$Fa_{IA} = 1,1141.Fp_{IA} \quad (16)$$

O papel de filtro contribuiu com 15,2% para remoção de cor do CI, 6,1% para o CD, 10,3% para o CL e 11,4% para o IA. Todas as absorvâncias foram corrigidas para anular a interferência da filtração.

4.3 EFEITO DO pH NA REMOÇÃO DOS CORANTES

O efeito do pH inicial das soluções do corante CD sobre a remoção deste corante pelas conchas de ostras em pó é mostrado na Figura 20. Foi alcançada uma eficiência acima de 99, 98 e 96% para as concentrações de 15; 500 e 1000 mg.L⁻¹, respectivamente. A um pH que varia entre 2,0 e 12,0, o efeito do pH inicial na remoção dos corantes foi leve e os valores finais de pH foram todos estabilizados em torno de 12,0. O pequeno efeito do pH sobre a remoção do corante, bem como valor final de pH alto e estável das suspensões (solução dos corantes e conchas de ostras) é determinada principalmente pela natureza de elevada alcalinidade e grande capacidade tampão da suspensão. Portanto, o pH não é um fator crítico e limitante para alcançar uma alta eficiência na remoção de corantes aniônicos usando conchas de ostras e também de mariscos em pó, já que estas conchas são formadas pelos mesmos compostos. Resultado semelhante foi encontrado por Zhu *et al.* (2007) na remoção de um corante aniônico por argila com alto teor de cálcio.

Este resultado é uma vantagem importante para a aplicação das conchas em pó porque a remoção de corantes aniônicos usando adsorventes convencionais ou coagulantes químicos são fortemente dependentes do pH exigindo uma condição de pH ótimo para se atingir um resultado satisfatório.

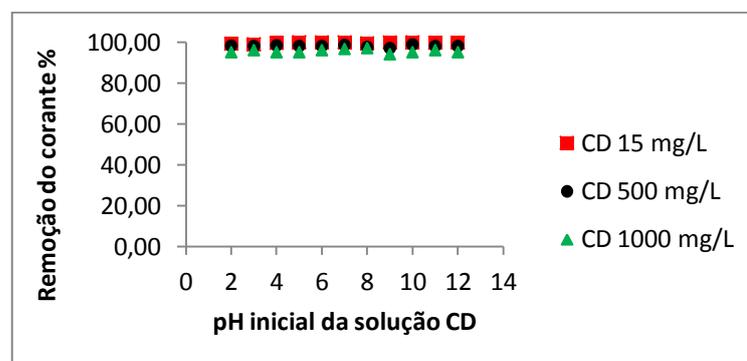


Figura 20. Efeito do pH inicial na remoção do corante aniônico drimaren azul por conchas de ostras.

Em corantes aniônicos, pesquisas tem mostrado que as capacidades de adsorção são favorecidas em pH ácido. ERRAIS *et al.* (2012) utilizando argila para remoção do corante vermelho reativo 120 mostraram uma maior eficiência de adsorção em pH ligeiramente ácido 5,0-5,7 e VUCUROVIC *et al.* (2014) relataram uma capacidade máxima de adsorção de $167,01\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ do corante preto de eriocromo T em pH 2,0, utilizando o caule do milho como adsorvente.

Mas, quando são utilizados adsorventes ricos em cálcio é verificada a modificação do pH inicial do meio seguida do tamponamento deste para um pH básico, ou seja, as conchas calcinadas modificam o pH das soluções resultantes. O pH da solução final elevado e estável é resultante sobretudo da natureza alcalina do adsorvente. Esse efeito é confirmado por Zhu *et al.* (2007) quando avaliaram a adsorção de um corante aniônico por um resíduo da indústria de produção de álcalis com alta concentração de íons Ca^{2+} . Os valores finais de pH se estabilizaram em torno de 10,5. Peña-Rodrigues *et al.* (2010) estudaram conchas de mexilhões calcinadas para remoção de mercúrio em águas contaminadas e também verificaram comportamento semelhante do pH. Foi encontrado que este valor é praticamente invariável, resultado do efeito tampão do carbonato ou óxido de cálcio.

4.3.1 Potencial de carga zero (PCZ)

O pH da solução é um dos fatores mais importante para a capacidade adsortiva, já que materiais adsorventes apresentam intervalos diferentes de pH adequados à adsorção.

O potencial de carga zero (PCZ) é o parâmetro que indica se a superfície do material se tornará parcialmente carregada negativamente ou positivamente em função do pH. Um valor de pH menor que o pH_{PCZ} indica que a carga superficial é positiva, assim a adsorção dos ânions pode ser favorecida. Para valores de pH superiores aos pH_{PCZ} , a carga superficial é negativa, sendo assim, a adsorção dos cátions será favorecida (CALVETE *et al.*, 2010).

O pH_{PCZ} das conchas de mariscos e ostras e do carvão ativado estão apresentados nos gráficos da Figura 21.

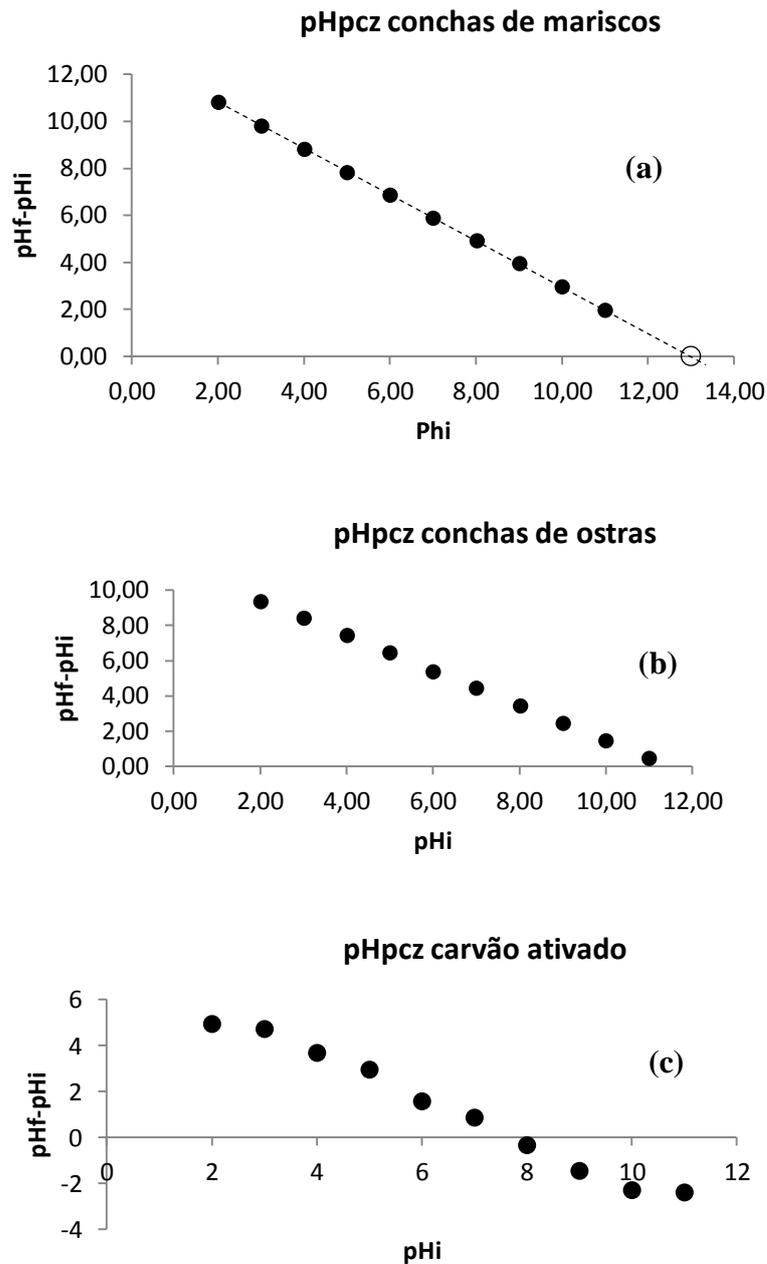


Figura 21. Gráficos da determinação pH do ponto de carga zero (PCZ) das conchas de mariscos (a), ostras (b) e carvão ativado (c).

De acordo com os gráficos do pH_{PCZ} das conchas, não foi possível verificar a interseção da curva no eixo horizontal, podendo-se concluir que a superfície das conchas são carregadas positivamente dentro das faixas de pH estudados. Pode ser sugerido que o pH_{PCZ} das conchas de mariscos fica em torno de pH 13 e para as conchas de ostras o pH_{PCZ} gira em torno de 11,5. Shirzad-Siboni *et al.* (2014) encontraram resultado parecido de pH_{PCZ} quando utilizaram

resíduos de concha marinha. Pode-se sugerir que estes materiais facilitam a remoção de substâncias carregadas negativamente.

A Figura 21c mostra a curva de pH_{PCZ} característica para carvão ativado. Por ela pode-se observar que o valor encontrado para o pH_{PCZ} do carvão ativado foi de 7,72 indicando que este adsorvente tem superfície de carga positiva até o referido pH, sendo um material adequado para adsorção de corantes com cargas negativas. Este foi o pH utilizado nos experimentos de adsorção. Resultado semelhante foi encontrado por Calvete *et al.* (2009) utilizando carvão ativado da casca do pinhão como adsorvente, o pH_{PCZ} encontrado pelos autores foi de 7,86.

O pH da solução influencia na ionização de diversos solutos. Alterações no pH provocam dissociações dos grupos funcionais presentes na superfície dos sítios ativos do adsorvente, afetando o processo de adsorção. A adsorção de ânions e cátions pode ser explicada pela ação competitiva dos adsorvatos e dos íons H^+ e OH^- presentes no meio aquoso. A adsorção de ânions é favorecida a baixos pH's (presença de H^+ no meio), já a adsorção de cátions é mais favorável a pH's mais elevados (presença de OH^- no meio) (HUANG; STUMM, 1973). O pH_{PCZ} determinado para o carvão ativado em estudo foi de 7,72, demonstrando que a superfície deste carvão possui cargas positivas abaixo deste valor. Logo a adsorção dos corantes estudados é facilitada em meios ácidos, pois como todos os corantes são aniônicos, quando dissociados em meio aquoso formam íons carregados negativamente, não havendo competição entre os íons do corante e os íons H^+ , inversamente do que ocorre em meio básico, quando os íons do corante competem com os íons OH^- no processo adsorativo.

4.4 ANÁLISE DA REMOÇÃO DOS CORANTES ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Este estudo teve a finalidade de investigar a influência da quantidade e granulometria do adsorvente, da agitação e da salinidade da solução sobre a remoção dos corantes Indosol (CI), Drimaren (CD) e Lanasyne (CL) a fim de estabelecer as melhores condições de trabalho dentro dos limites utilizados.

4.4.1 Planejamento fatorial utilizando conchas de mariscos

A Tabela 9 apresenta a matriz do planejamento 2^4 com a média dos resultados obtidos da variável de resposta, capacidade adsortiva (q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)), em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada.

Tabela 9. Matriz de planejamento para um fatorial 2^4 utilizando cascas de mariscos.

Ensaio	Agitação	Granulometria	Quantidade de massa	Salinidade	q_t (CI)	q_t (CD)	q_t (CL)
1	(+)	(+)	(+)	(+)	0,155	0,174	0,142
2	(+)	(+)	(+)	(-)	0,194	0,146	0,161
3	(+)	(+)	(-)	(+)	0,595	0,681	0,572
4	(+)	(+)	(-)	(-)	0,776	0,586	0,636
5	(+)	(-)	(+)	(+)	0,156	0,172	0,153
6	(+)	(-)	(+)	(-)	0,194	0,239	0,175
7	(+)	(-)	(-)	(+)	0,609	0,684	0,62
8	(+)	(-)	(-)	(-)	0,779	0,943	0,666
9	(-)	(+)	(+)	(+)	0,156	0,171	0,143
10	(-)	(+)	(+)	(-)	0,195	0,145	0,16
11	(-)	(+)	(-)	(+)	0,627	0,660	0,567
12	(-)	(+)	(-)	(-)	0,779	0,565	0,65
13	(-)	(-)	(+)	(+)	0,154	0,174	0,153
14	(-)	(-)	(+)	(-)	0,195	0,239	0,17
15	(-)	(-)	(-)	(+)	0,62	0,693	0,587
16	(-)	(-)	(-)	(-)	0,779	0,948	0,694
17	0	0	0	0	0,23	0,261	0,253

O diagrama de Pareto mostra os efeitos estimados sobre a quantidade de corante removida. As Figuras 22a, 22b e 22c referem-se aos corantes CI, CD e CL, respectivamente.

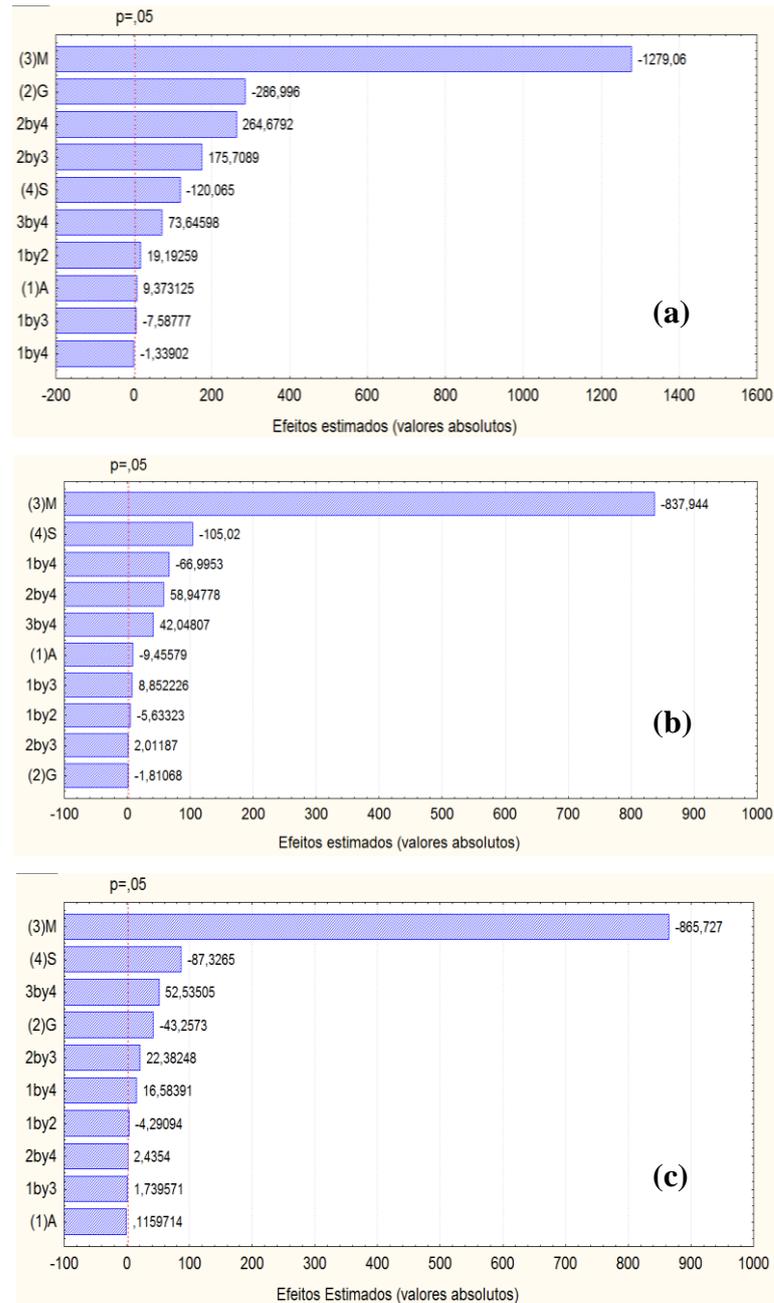


Figura 22. Diagrama de Pareto dos efeitos estudados para a capacidade de remoção (q_t) como resposta investigada para os corantes CI (a), CD (b) e CL (c), utilizando conchas de marisco. Descrição do eixo y: (3) M-quantidade de massa, (2) G – granulometria, (1) A – velocidade de agitação, 1by2 – interações entre as variáveis.

O diagrama de Pareto mostra que a quantidade de massa de conchas de mariscos foi a variável que mais influenciou no processo para os três corantes estudados, utilizando-se as conchas de marisco calcinadas em pó. Esse efeito foi negativo, ou seja, a quantidade removida (q_t) foi mais elevada com uma quantidade menor de adsorvente.

A salinidade (S) e granulometria (G) também influenciaram negativamente, indicando que numa solução com menos sal (NaCl) e com uma granulometria menor, a remoção dos corantes é mais eficaz. Porém, esta contribuição foi muito pequena para os três corantes em relação a q_t .

A agitação (A) foi a variável que praticamente não influenciou no processo de remoção dos corantes estudados com as conchas de marisco.

Estes resultados podem ser confirmados através da Equação 17, 18 e 19 (corante CI, CD e CL, respectivamente) que apresenta o modelo empírico com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da Tabela 11.

$$q_t = 0,42 - 0,003A - 0,26M - 0,032 S - 0,0017 AG + 0,0027 AM - 0,021AS + 0,018 GS + 0,013 MS \quad (17)$$

$$q_t = 0,44 + 0,002A - 0,060G - 0,268M - 0,025 S + 0,004 AG - 0,0015AM - 0,037 GM + 0,055GS + 0,015MS \quad (18)$$

$$q_t = 0,38 - 0,023 G - 0,466 M - 0,047 S + 0,0089 AS + 0,012GM + 0,0013 GS + 0,028 MS \quad (19)$$

Os coeficientes de regressão para o modelo dos corantes CI, CD e CL foram 0,94, 0,96, 0,97, respectivamente.

O ajuste dos modelos pode ser avaliado através de análise de variância (Tabelas 10, 11 e 12) para os corantes CI, CD e CL, respectivamente. Observa-se que os regressores conseguem explicar 94,49%, 96,24% e 97,95% da variância em torno da resposta dos corantes CI, CD e CL, respectivamente. A significância da regressão pode ser calculada a partir do valor da razão entre o F calculado e o F tabelado, assumindo um valor de 12,81 para o CI, 19,10 para o CD e 35,73 para o CL, qualificando as equações como significativa com 95% de confiança. O teste F realizado foi unilateral à esquerda (BARROS NETO *et al.*, 2007).

Tabela 10. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CI.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Varição explicada (R ²)	Máximo de variação explicável
Regressão	2,229947	10	0,2230	94,49	100,00
Resíduo	0,130053	18	0,0072		
Falta de ajuste	0,130000	7	0,0186		
Erro puro	0,000053	18	0,0000		
Total	2,360000	35			
F _{tabelado}	2,41				
F _{calculado}	46,03				

Tabela 11. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CD.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Varição explicada (R ²)	Máximo de variação explicável
Regressão	2,596476	10	0,2596	96,24	100,00
Residuo	0,101524	18	0,0056		
Falta de ajuste	0,101500	7	0,0145		
Erro puro	0,000024	18	0,0000		
Total	2,698000	35			
F _{tabelado}	2,41				
F _{calculado}	30,86				

Tabela 12. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CL.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Varição explicada (R ²)	Máximo de variação explicável
Regressão	1,77196	10	0,1772	97,95	100,00
Residuo	0,03704	18	0,0021		
Falta de ajuste	0,03700	7	0,0053		
Erro puro	0,00004	18	0,0000		
Total	1,809000	35			
F _{tabelado}	2,41				
F _{calculado}	35,73				

O valor máximo da quantidade do corante CI, CD e CL removida (q_t) pelas conchas de marisco foi de 0,779, 0,948 e 0,694 mg.g⁻¹, respectivamente nas seguintes condições:

quantidade de massa (M) 0,5 g, granulometria (G) 100 mesh, velocidade de agitação (A) 150 rpm e salinidade zero.

Como a agitação e granulometria apresentaram pouca ou nenhuma influência no processo de remoção foram estabelecidos valores de agitação e de granulometria menores para uso em experimentos posteriores.

Os três corantes apresentaram comportamentos semelhantes para as condições das variáveis estudadas durante o processo de remoção, quando foram utilizadas as conchas de mariscos calcinadas em pó.

4.4.2 Planejamento fatorial utilizando conchas de ostras

A matriz do planejamento 2^4 está apresentada na Tabela 13, nela está a média dos resultados obtidos da variável resposta (q_t (mg.g⁻¹)) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada.

Tabela 13. Matriz de planejamento para um fatorial 2^4 utilizando cascas de ostras.

Ensaio	Agitação	Granulometria	Quantidade de massa	Salinidade	q_t (CI)	q_t (CD)	q_t (CL)
1	(+)	(+)	(+)	(+)	0,179	0,185	0,178
2	(+)	(+)	(+)	(-)	0,186	0,186	0,177
3	(+)	(+)	(-)	(+)	0,734	0,732	0,693
4	(+)	(+)	(-)	(-)	0,769	0,742	0,698
5	(+)	(-)	(+)	(+)	0,184	0,187	0,169
6	(+)	(-)	(+)	(-)	0,194	0,189	0,178
7	(+)	(-)	(-)	(+)	0,736	0,743	0,698
8	(+)	(-)	(-)	(-)	0,776	0,753	0,712
9	(-)	(+)	(+)	(+)	0,184	0,185	0,175
10	(-)	(+)	(+)	(-)	0,194	0,186	0,175
11	(-)	(+)	(-)	(+)	0,732	0,728	0,653
12	(-)	(+)	(-)	(-)	0,759	0,737	0,678
13	(-)	(-)	(+)	(+)	0,184	0,185	0,142
14	(-)	(-)	(+)	(-)	0,194	0,189	0,131
15	(-)	(-)	(-)	(+)	0,735	0,738	0,700
16	(-)	(-)	(-)	(-)	0,776	0,754	0,698
17	0	0	0	0	0,289	0,301	0,296

As Figuras 23a, 23b e 23c, mostram os gráficos de Pareto para os corantes CI, CD e CL, respectivamente.

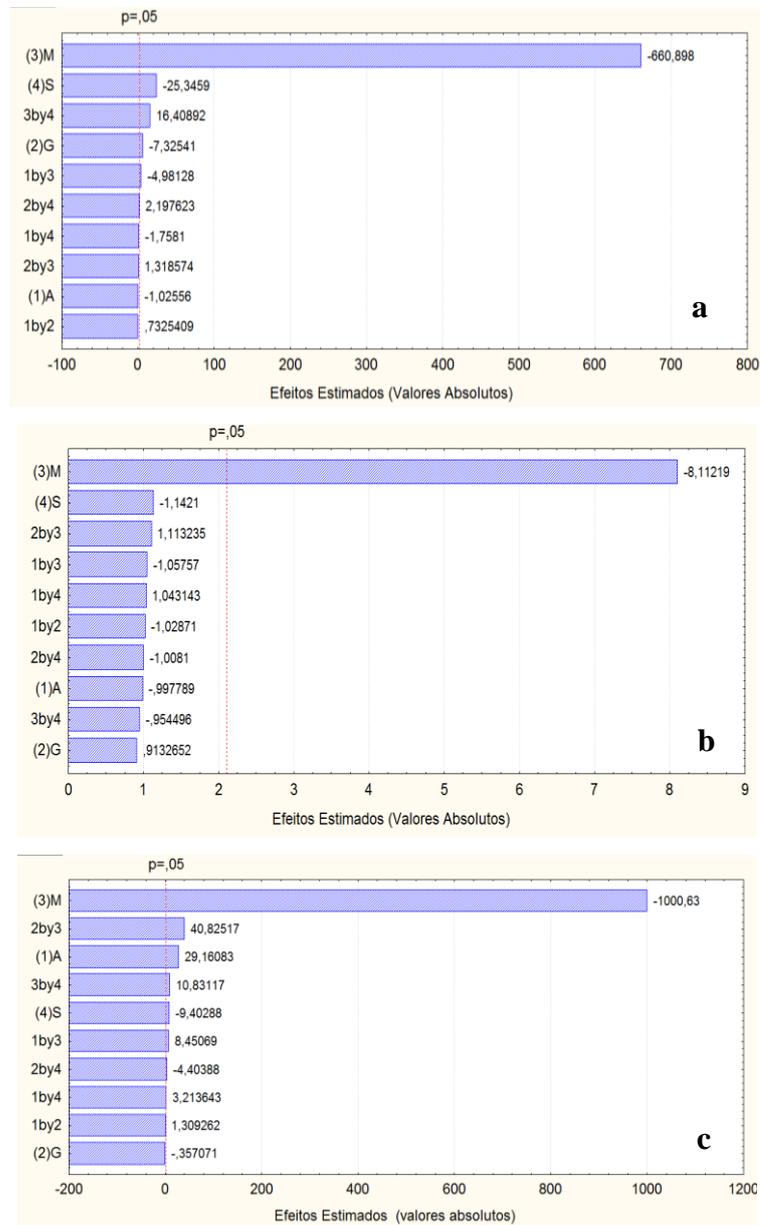


Figura 23. Diagrama de Pareto dos efeitos estudados para a capacidade de remoção (q_t) como resposta investigada para os corantes CI (a), CD (b) e CL (c), utilizando conchas de ostras. Descrição do eixo y: (3) M – quantidade de massa, (2) G – granulometria, (1) A – velocidade de agitação, 1by2 – interações entre as variáveis (1) e (2).

Pelos digramas de Pareto fica evidente a grande influência da quantidade da massa no processo de remoção dos corantes estudados utilizando as conchas de ostras. A contribuição dessa variável se apresentou negativamente, concluindo que quanto menor a quantidade de massa no processo melhor a quantidade removida.

A salinidade (S) também apresentou influência negativa, seguindo o mesmo resultado apresentado pelas conchas de marisco. A remoção de corante pelas ostras foi mais elevada na ausência do sal NaCl.

A contribuição da granulometria da ostra (G) foi mínima na remoção de CI, este resultado mostrou que com granulometria menor a resposta de q_t é mais elevada. Quando foi utilizado os corantes CD e CL, a granulometria não influenciou.

A agitação (A) não contribuiu para remoção de CI e CD, mas para remoção do CL esta variável influenciou positivamente, ou seja, com uma agitação mais rigorosa a quantidade removida foi maior.

O modelo estatístico empírico obtido pela regressão dos dados experimentais com o parâmetro que apresenta efeito estatisticamente significativo está apresentado pelas Equações 20, 21 e 22 para os CI, CD e CL, respectivamente.

$$q_t = 0,46 - 0,0031 G - 0,28M - 0,010 S - 0,0021 AM + 0,0009 GS + 0,007 MS \quad (20)$$

$$q_t = 0,48 - 0,24M \quad (21)$$

$$q_t = 0,42 + 0,007 A - 0,26 M - 0,002 S + 0,0022 AM + 0,0008 AS \\ + 0,0107 GM - 0,0011GS + 0,0028 MS \quad (22)$$

Os coeficientes de regressão para o modelo dos corantes CI, CD e CL foram 0,75; 0,98; 0,98, respectivamente.

As Tabelas 14, 15 e 16 mostram a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) para os três corantes estudados.

Tabela 14. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CI.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Varição explicada (R^2)	Máximo de variação explicável
Regressão	2,551	10	0,255	97,62	100,00
Residuo	0,062	18	0,0034		
Falta de ajuste	0,062	7	0,0089		
Erro puro	0,00009	18	0,00		
Total	2,61	35			
F_{tabelado}	2,41				
$F_{\text{calculado}}$	73,98				

Tabela 15. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CD.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Varição explicada (R^2)	Máximo de variação explicável
Regressão	2,217	10	0,222	75,3	83,02
Residuo	0,727	18	0,040		
Falta de ajuste	0,227	7	0,032		
Erro puro	0,500	18	0,028		
Total	2,943	35			
F_{tabelado}	2,41				
$F_{\text{calculado}}$	5,49				

Tabela 16. Análise de variância para ajuste do modelo quadrático para o corante CL.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Varição explicada (R^2)	Máximo de variação explicável
Regressão	2,214	10	0,2214	98,40	100,00
Residuo	0,036	18	0,0020		
Falta de ajuste	0,036	7	0,0051		
Erro puro	0,000038	18	0,00		
Total	2,25	35			
F_{tabelado}	2,41				
$F_{\text{calculado}}$	110,58				

Os modelos são estatisticamente significativos, a razão dos valores dos testes F calculado e o tabelado é maior que a unidade para todos os corantes estudados. O coeficiente de correlação múltipla (R^2) foi igual a 97,62; 75,30 e 98,40 para o corante CI, CD e CL, respectivamente (Barros Neto *et al.* (2007)).

O valor máximo da quantidade do corante CI e CD removida (q_t) pelas conchas de ostra foi de 0,776; 0,754 e 0,712 mg.g^{-1} , respectivamente nas seguintes condições: quantidade de massa de conchas de ostras (M) 0,5 g, granulometria (G) 100 Mesh, velocidade de agitação (A) 150 rpm e salinidade zero para os corantes CI e CD e para o corante CL as condições foram M: 0,5, G: 100 Mesh, A: 450 rpm e salinidade zero.

Para as variáveis que apresentaram pouca ou nenhuma influência no processo de remoção foram estabelecidos os valores mínimos da faixa estudada, para cada variável, para serem utilizados em experimentos subsequentes.

4.4.3 Planejamento fatorial utilizando carvão ativado comercial

A Tabela 17 apresenta a matriz do planejamento 2^3 com a média dos resultados obtidos da variável resposta (q_t (mg.g^{-1})) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada. O melhor resultado da quantidade adsorvida q_t se deu quando todas as variáveis estavam em seu pontos mínimos, 0,776 mg.g^{-1} .

Tabela 17. Matriz de planejamento para um fatorial 2^3 utilizando carvão ativado.

Ensiao	Agitação	Quantidade de massa	Salinidade	q_t (CI)	q_t (CD)	q_t (CL)
1	(+)	(+)	(+)	0,184	0,192	0,195
2	(+)	(+)	(-)	0,194	0,18	0,181
3	(+)	(-)	(+)	0,735	0,77	0,779
4	(+)	(-)	(-)	0,771	0,721	0,718
5	(-)	(+)	(+)	0,184	0,192	0,195
6	(-)	(+)	(-)	0,194	0,181	0,181
7	(-)	(-)	(+)	0,737	0,769	0,776
8	(-)	(-)	(-)	0,776	0,723	0,72
9	0	0	0	0,290	0,302	0,287

O teste estatístico para este material não foi realizado, visto que não houve variações significativas na análise das duplicatas, sendo assim, não foi possível a análise da variação total (variância) e, conseqüentemente, o cálculo dos resíduos, teste ANOVA e teste F. Os

gráficos de Pareto foram gerados, indicando que somente a variável quantidade de massa contribuiu no processo de remoção dos corantes CI, CD e CL utilizando o carvão ativado comercial (Figuras 24a, 24b e 24c, respectivamente).

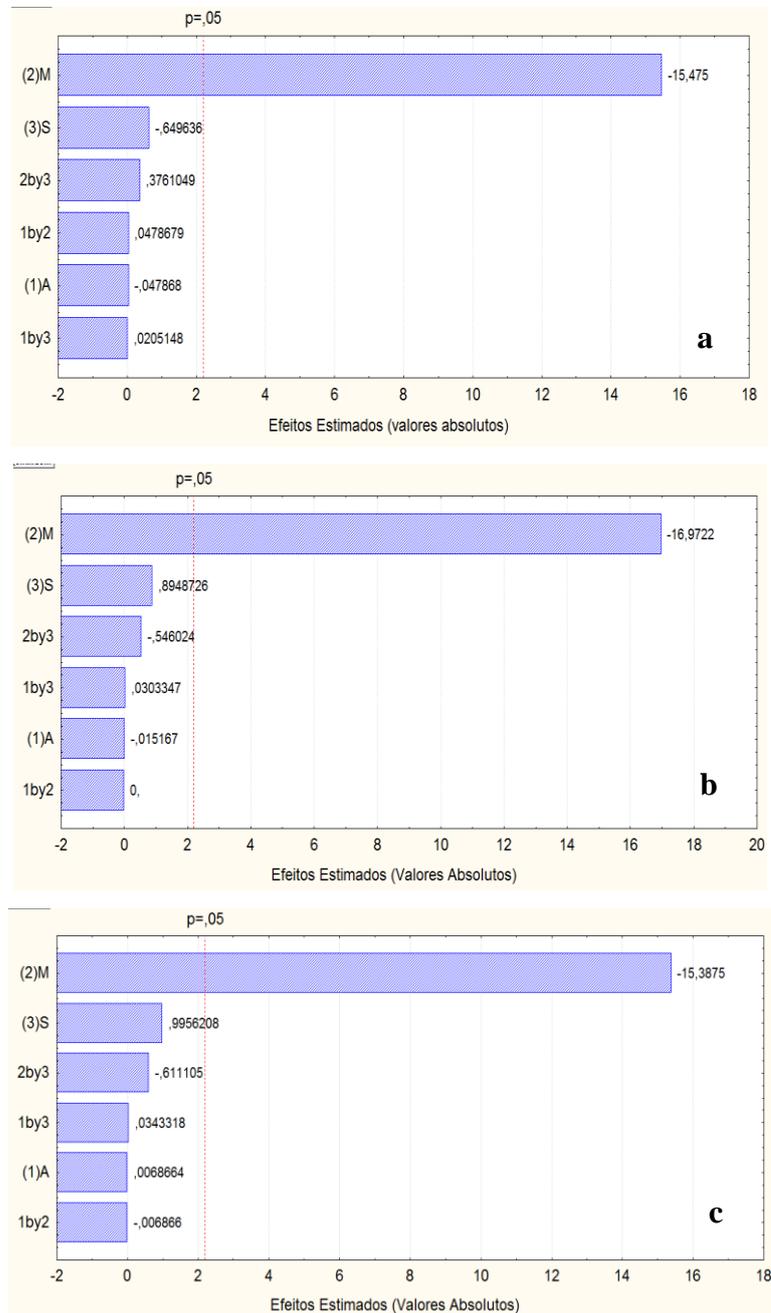


Figura 24. Diagrama de Pareto dos efeitos estudados para a capacidade de remoção (q_t) como resposta investigada para os corantes CI (a), CD (b) e CL (c), utilizando carvão ativado comercial. Descrição do eixo y: (3) M- quantidade de massa, (2) G – granulometria, (1) A – velocidade de agitação, 1by2 – interações entre as variáveis (1) e (2).

A contribuição da quantidade de massa neste processo foi negativa, indicando que melhores resultados na quantidade adsorvida foi obtida com quantidades menores de massa do adsorvente, ou seja com uma concentração de 20.000 mg.L^{-1} .

Este efeito pode ter acontecido porque a quantidade de massa menor (0,5g) foi suficiente pra adsorver praticamente todo adsorvato do meio, portanto, quantidades maiores a 0,5g não influenciaram na remoção dos corantes pelo carvão.

O decréscimo da remoção com quantidades mais elevadas de sal pode ter acontecido pela concorrência das moléculas do NaCl e do corante pelos sítios ativos dos adsorventes.

O aumento na remoção dos corantes com uma faixa granulométrica menor aconteceu pelo efeito da área superficial maior oferecer uma área de contato mais elevada, ou seja, maior número de sítios ativos.

A agitação influencia na camada limite do adsorvente, ou seja, a resistência à transferência de massa que ocorre na camada limite é eliminada, facilitando a adsorção, dependendo da agitação do sistema. Para os corantes estudados com os três adsorventes apenas o CL quando avaliado em conchas de ostras precisou de uma agitação mais vigorosa para a remoção do adsorvato, com os outros corantes e adsorventes a agitação menor foi suficiente para eliminação da camada limite.

4.5 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo do equilíbrio foi realizado apenas para a adsorção no carvão ativado, pois as conchas de mariscos e ostras calcinadas em pó seguem outro tipo de interação, uma reação de simples troca seguida de precipitação (seção 4.10). O corante CI obteve mais 90% de remoção a concentrações abaixo de 1000 mg.L^{-1} (Figura 25). Já a eficiência do corante CD foi acima de 98% para concentrações abaixo de 5000 mg.L^{-1} (Figura 26). O corante CL apresentou eficiência acima de 95% em concentrações abaixo de 1000 mg.L^{-1} (Figura 27). Esses resultados de eficiência ocorreram nas três temperaturas estudadas.

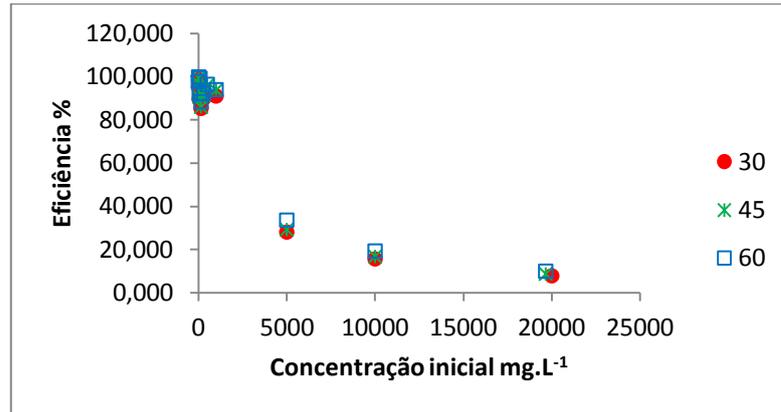


Figura 25. Eficiência de remoção em função da concentração inicial do corante CI nas temperaturas de 30° (●), 45° (*) e 60° (□). Condições: 20.000 mg.L⁻¹ de carvão ativado, 150 rpm, 30 minutos, pH 7,72.

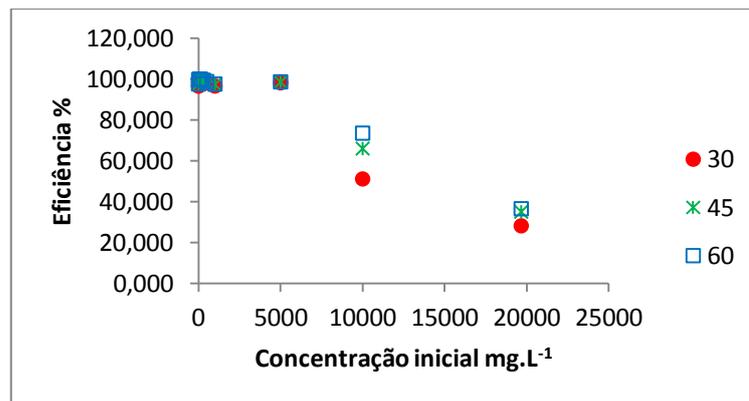


Figura 26. Eficiência de remoção em função da concentração inicial do corante CD nas temperaturas de 30° (●), 45° (*) e 60° (□). Condições: 20.000 mg.L⁻¹ de carvão ativado, 150 rpm, 30 minutos, pH 7,72.

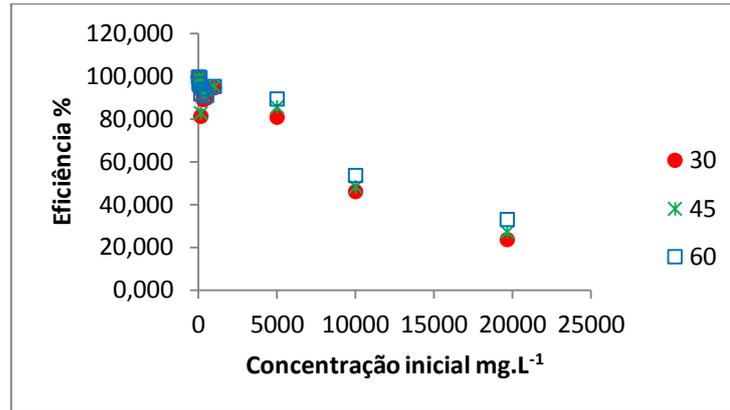


Figura 27. Eficiência de remoção em função da concentração inicial do corante CL nas temperaturas de 30° (●), 45° (*) e 60° (□). Condições: 20.000 mg.L⁻¹ de carvão ativado, 450 rpm, 90 minutos, pH 7,72.

O comportamento da adsorção dos corantes sobre o carvão ativado foi avaliado segundo o modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich. As isotermas dos corantes CI, CD e CL nas temperaturas de 30, 45 e 60°C são apresentadas nas Figuras 28, 29 e 30, respectivamente. Os parâmetros teóricos das isotermas estão apresentados na Tabela 18.

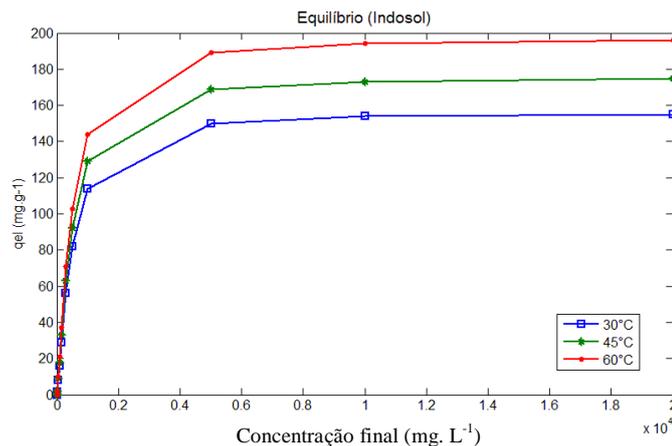


Figura 28. Isotermas de adsorção do corante CI a 30°C (□), 45°C (*) e 60°C (●), modelo Langmuir-Freundlich. Condições: 20.000 mg.L⁻¹ de carvão ativado, 150 rpm, 30 minutos, pH 7,72.

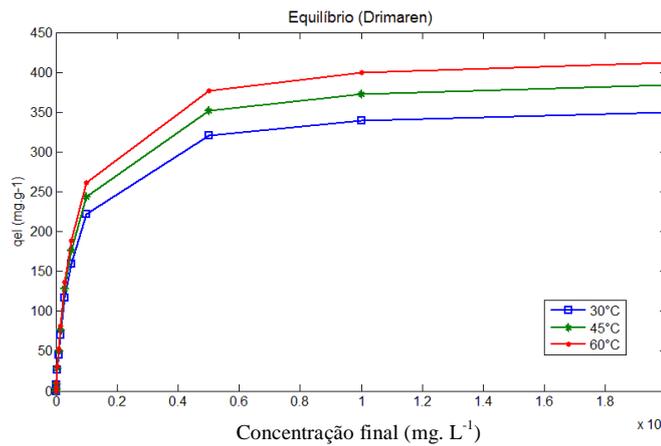


Figura 29. Isotermas de adsorção do corante CL a 30°C (□), 45°C (*) e 60°C (●), modelo Langmuir-Freundlich. Condições: 20.000 mg.L⁻¹ de carvão ativado, 150 rpm, 30 minutos, pH 7,72.

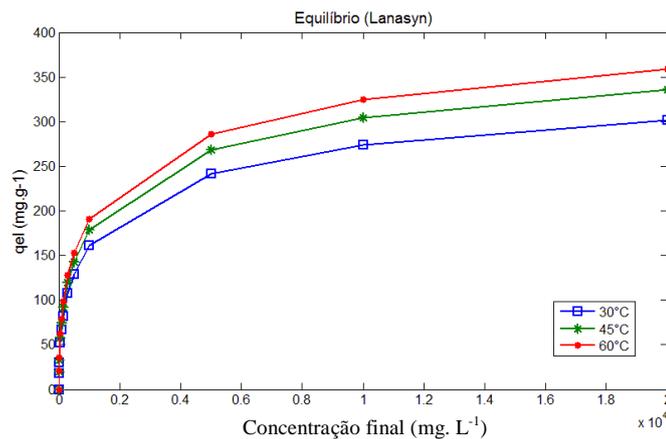


Figura 30. Isotermas de adsorção do corante CD a 30°C (□), 45°C (*) e 60°C (●), modelo Langmuir-Freundlich. Condições: 20.000 mg.L⁻¹ de carvão ativado, 450 rpm, 90 minutos, pH 7,72.

Segundo Al-Degs (2008) o comportamento dessas isotermas indica que está ocorrendo uma afinidade alta entre a superfície do carvão ativado e as moléculas do corante. Esse tipo de isoterma é associado a uma adsorção em solução iônica com uma competição fraca entre as moléculas do solvente. As moléculas do corante são favoravelmente adsorvidas no carvão e aparecem com baixa competição com moléculas de água, assim o processo de adsorção segue até que a concentração na superfície alcance um valor máximo.

Tabela 18. Parâmetros das isotermas de Langmuir- Freundlich para adsorção dos corantes CI, CD e CL sobre carvão ativado comercial.

	Temperatura (°C)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g ⁻¹)	K_A (L.mg ⁻¹)	n	R^2
CI	30	157	$3,4 \times 10^{-4}$	1,3	0,98
	45	177	$5,5 \times 10^{-4}$	1,7	0,99
	60	198	$7,3 \times 10^{-4}$	1,23	0,99
CD	30	361	$1,6 \times 10^{-3}$	1	0,95
	45	397	$2,3 \times 10^{-3}$	1,3	0,98
	60	425	$5,4 \times 10^{-3}$	0,98	0,87
CL	30	405	$2,1 \times 10^{-2}$	0,5	0,96
	45	450	$3,1 \times 10^{-2}$	0,43	0,95
	60	481	$3,7 \times 10^{-2}$	0,48	0,98

O modelo de Langmuir-Freundlich descreveu bem os dados experimentais. Quando o parâmetro de heterogeneidade (n) é igual a unidade, o modelo de Langmuir-Freundlich se resume ao modelo de Langmuir, foi o que aconteceu nos ajustes com o corante CD a 30 °C. Aos 60 °C, a quantidade máxima de corante adsorvido ($q_{m\acute{a}x}$) nas condições estudadas foram 198, 425 e 481 mg.g⁻¹, para os corantes CI, CD e CL, respectivamente. O comportamento distinto dos corantes frente a adsorção no carvão ativado pode ter ocorrido por causa do tamanho das moléculas dos corantes. Comparando essas capacidades adsorptivas máximas com o peso molecular dos corantes (seção 2.2.3), verifica-se que para os corantes CD e CL que apresentaram $q_{m\acute{a}x}$ semelhantes, também possuem pesos moleculares próximos. Já o corante CI que apresenta uma estrutura maior com peso molecular alto obteve baixa capacidade de adsorver sobre o carvão ativado, a comparação de peso molecular deste corante foi feita por analogia ao corante IA da mesma classe.

Como este carvão ativado comercial é formado principalmente por microporos, quanto maiores as moléculas do corante menor a chance de adsorção pela superfície desses poros.

O mesmo comportamento, da relação $q_{m\acute{a}x}$ e temperatura, foi encontrado por Isah *et al.* (2015) na adsorção do corante CD em carvão ativado da casca de coco. A capacidade máxima de adsorção foi de 2,91mg.g⁻¹ a 78 °C, estimada pelo modelo de Langmuir.

O aumento de $q_{m\acute{a}x}$ com o aumento da temperatura também é reportado por Ahmad e Rahman (2011) na adsorção de corante aniônico Remazol Brilliant Orange 3R em pH ácido por carvão ativado da casca de café, obtendo uma capacidade adsorptiva de 76,57 mg.g⁻¹ a 60

°C com a isoterma de Langmuir. Angin (2014) também encontrou o mesmo comportamento, utilizando carvão ativado de resíduos de cereja para remoção do corante aniônico Reative yellow18. A capacidade máxima obtida foi de 75,76 a 45 °C na isoterma de Langmuir.

O aumento nos valores da constante de equilíbrio de adsorção (K_A) sugere que as moléculas de corantes têm tendência a adsorver de forma mais intensa, e se manterem adsorvidas (ABOUA *et al.*, 2015).

Segundo NCIBI *et al.* (2006), quando os valores da relação $1/n$ são entre 0 e 1 reflete o caráter favorável de uma adsorção. Todos os valores desta relação para os corantes estudados neste trabalho ficaram entre 0 e 1.

4.6 ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADOSRÇÃO

Os valores de ΔH_{Ads} , ΔS_{Ads} , ΔG_{Ads} para adsorção dos corantes com o carvão ativado foram medidos a partir da constante de equilíbrio K_e obtida para cada temperatura investigada. A entalpia e a entropia de adsorção foram calculados a partir da inclinação e interceptação do gráfico $\ln(K_e)$ versus $1/T$ (Figura 31), de acordo com a seção 3.6.1. A Tabela 19 mostra os resultados dos parâmetros termodinâmicos obtidos nesta adsorção.

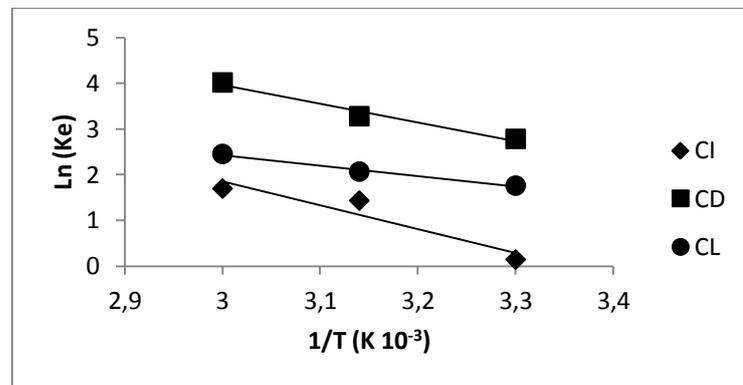


Figura 31. Gráfico $\ln(K_e)$ x $1/T$.

Tabela 19. Parâmetros termodinâmicos na adsorção dos corantes pelo carvão ativado.

Corantes	ΔH_{Ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{Ads} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_{Ads} (kJ.mol ⁻¹)		
			303K	318K	333K
CI	43861,3	147,2	-350,7	-3779,6	-4686,6
CD	34421,6	136,3	-6925,4	-8659,9	-11114,1
CL	19346,7	78,3	-4424,1	-5453,5	-6783,2

Verifica-se que os valores negativos de ΔG_{Ads} para todas as temperaturas, independentemente do corante, refletem um processo adsorptivo espontâneo. Os resultados mostrados na Tabela 19 indicam que o processo de adsorção é de natureza endotérmica, ou seja, com a variação da entalpia, ΔH_{Ads} , positiva, sendo esse tipo de processo favorecido com a elevação da temperatura. Os valores positivos para ΔS_{Ads} indicam o aumento no grau de desordem na interface sólido-líquido durante a adsorção. O mesmo comportamento ocorreu nos estudos de Aboa *et al.* (2015) e Isah *et al.* (2015) quando utilizaram carvão ativado de cascas de frutas e cascas de coco, respectivamente, para adsorção de corantes aniônicos.

4.7 ESTUDO CINÉTICO

4.7.1 Conchas de mariscos e ostras

Como a remoção dos corantes pelas conchas se apresentou como uma reação química seguida de precipitação do produto formado (seção 4.10), a equação empírica de ordem n_1 e m_1 para seus respectivos componentes está descrita na equação 23, baseada na reação elementar da taxa de consumo dos reagentes de acordo com Levenspiel (2000).

$$\frac{dC}{dt} = K_c [C_{Ca^{2+}}]^{n_1} \cdot [C_{co}]^{m_1} \quad (23)$$

em que,

dC/dt – taxa de reação

K_C – constante cinética

$C_{Ca^{2+}}$ - concentração de cálcio no tempo

C_{CO} – concentração de corante no tempo

n_1 – ordem da reação em relação ao cálcio

m_1 – ordem da reação em relação ao corante

A cinética de remoção dos corantes pelas conchas se apresentou como uma reação rápida. No primeiro minuto de contato a remoção apresentou eficiência acima de 90% para todos os corantes e conchas, indicando grande afinidade desses materiais.

O hidróxido de cálcio se dissocia rapidamente em solução aquosa, deixando a solução rica em cálcio, em torno de 260 mg.L^{-1} no primeiro minuto, chegando a 1000 mg.L^{-1} aos 120 minutos e assim, facilitando a interação do cálcio com a molécula de corante por este se apresentar em excesso na solução.

As Figuras 32, 33, 34 e 35 mostram o perfil ajustado pela equação 23 da remoção dos corantes CI, CD, CL e IA, respectivamente em solução aquosa (linha vermelha) e a solubilização do cálcio em função do tempo para as conchas de mariscos (a) e para as conchas de ostras (b) (linha azul).

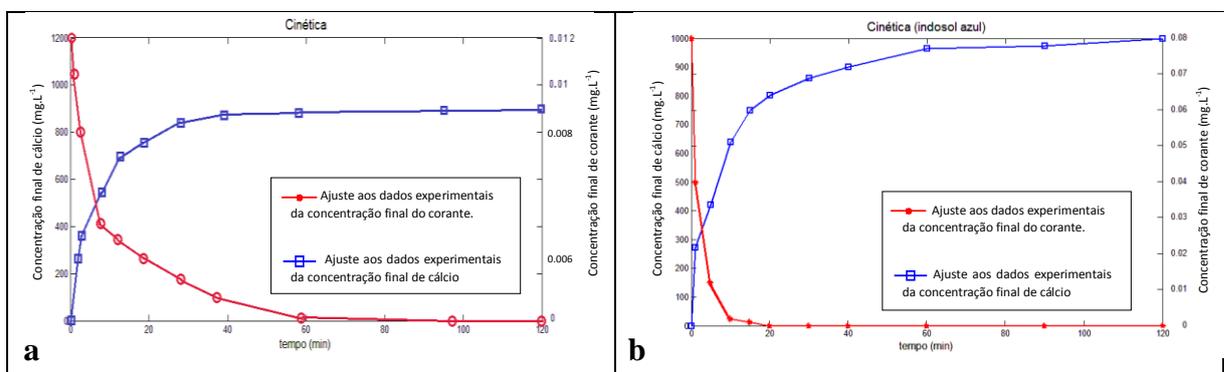


Figura 32. Perfil da solubilização do cálcio e da remoção do corante CI pelas conchas de mariscos (a) e ostras (b) em função do tempo. Condições: 20.000 mg.L^{-1} de concha calcinada, 150 rpm, conc. inicial 15 mg.L^{-1} .

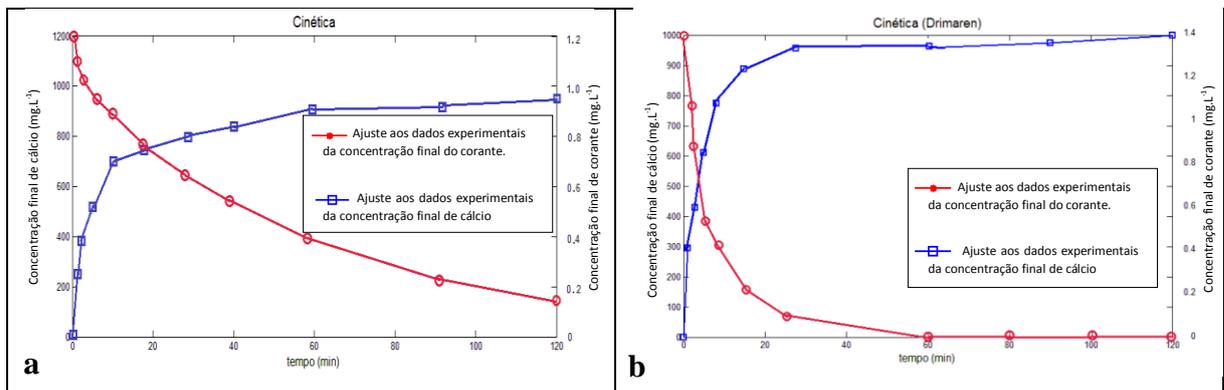


Figura 33. Perfil da solubilização do cálcio e da remoção do corante CD pelas conchas de mariscos (a) e ostras (b) em função do tempo. Condições: 20.000 mg.L^{-1} de concha calcinada, 150 rpm, conc. inicial 15 mg.L^{-1} .

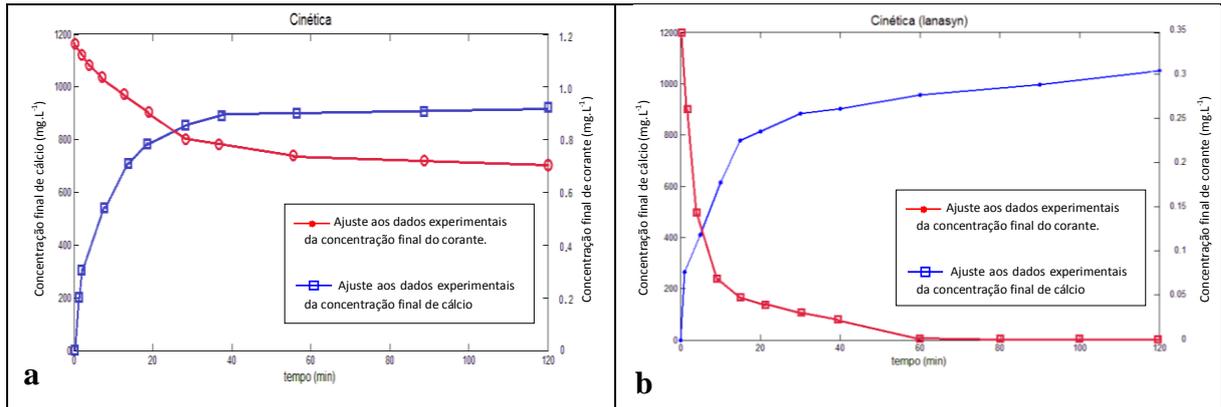


Figura 34. Perfil da solubilização do cálcio e da remoção do corante CL pelas conchas de mariscos (a) e ostras (b) em função do tempo. Condições: 20.000 mg.L⁻¹ de concha calcinada, 450 rpm, conc. inicial 15 mg.L⁻¹.

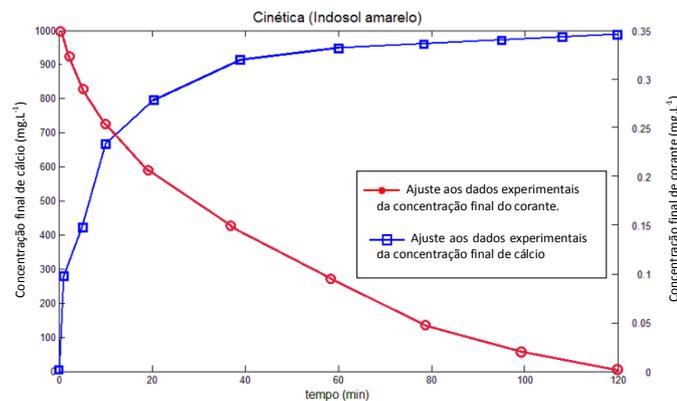


Figura 35. Perfil da solubilização do cálcio e da remoção do corante IA pelas conchas de ostras em função do tempo. Condições: 20.000 mg.L⁻¹ de concha calcinada, 150 rpm, Conc. inicial 15 mg.L⁻¹.

Os estudos com os corantes e as conchas de ostras apresentaram no primeiro minuto remoção superior a 99, 92, 97 e 99% dos corantes CI, CD e CL, IA respectivamente. Os sistemas conchas de ostras-corantes não apresentaram variações significativas após 10 minutos, atingindo mais de 99% acima deste tempo. Os percentuais de remoção foram calculados pela equação 11.

Os resultados de remoção dos corantes CI, CD e CL após um minuto de contato utilizando as conchas de mariscos foi 99, 87 e 90%, respectivamente. A remoção do corante CD alcançou 98% aos 90 minutos e a remoção do corante CL atingiu 95% aos 60 minutos.

O tempo suficiente para se obter uma remoção satisfatória (mínima de 95%) utilizando as conchas de ostras foi de 1 minuto para o corante CI e IA e 10 minutos para os corantes CD

e CL. Para as conchas de mariscos esse tempo foi de 1 minuto para o corante CI, 30 minutos para o corante CD e 60 minutos para o corante CL.

A remoção dos corantes CI e IA pelas conchas apresentou ligeira superioridade em relação aos outros corantes, este fato pode ser explicado porque a molécula dos corantes CI e IA possuem maior número de grupos funcionais, tendo assim maior probabilidade de interagirem um com o outro, formando moléculas maiores e precipitando, como foi proposto na seção 4.9 e 4.10.

A Tabela 20 e 21 apresentam os valores calculados dos parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação R^2 como critério para avaliação do grau de ajuste dos dados experimentais de remoção dos corantes pelas conchas de mariscos e ostras, respectivamente ao modelo cinético proposto.

Tabela 20. Parâmetros cinéticos estimados pelo modelo na remoção dos corantes aniônicos pelas conchas de mariscos.

Corantes	Parâmetros cinéticos			
	K_c	n_1	m_1	R^2
CI	4,3	0,3	1,1	0,97
CD	4,2	0,57	2,9	0,98
CL	4,6	0,45	1,8	0,97

Tabela 21. Parâmetros cinéticos estimados pelo modelo na remoção dos corantes aniônicos pelas conchas de ostras.

Corantes	Parâmetros cinéticos			
	K_c	n_1	m_1	R^2
CI	9,8	1,3	2,4	0,98
CD	8,2	1,8	1,3	0,97
CL	7,6	0,9	1,4	0,98
IA	5,6	1,8	0,3	0,98

Os resultados mostraram que os dados experimentais se ajustaram adequadamente ao modelo cinético proposto.

4.7.2 Carvão ativado

O modelo cinético para o carvão ativado seguiu o balanço mássico de pseudo-primeira e segunda ordem realizado por Paiva (2011), considerando o modelo de Langmuir, equação 24 e 25, respectivamente.

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{M_S \cdot K_1}{V} \cdot \left[q_{máx} \left(\frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \right) - q_t \right] \quad (24)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{M_S \cdot K_2}{V} \cdot \left[q_{máx} \left(\frac{K_A \cdot C_A^n}{1 + K_A \cdot C_A^n} \right) - q_t \right]^2 \quad (25)$$

em que,

dC_A/dt – taxa de reação

M_S - quantidade de massa de adsorvente (g)

K_1 – coeficiente de transferência de massa do modelo pseudo-primeira ordem

K_2 - coeficiente de transferência de massa do modelo pseudo-segunda ordem

V – volume (L)

K_A – constante de equilíbrio de adsorção

C_A – concentração final de corante na solução

q_t – capacidade adsortiva no tempo t

Para avaliar a interação entre o corante-adsorvente, foi aplicado os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) foi determinada a partir da equação de Langmuir-Freundlich,. Os valores determinados no estudo do equilíbrio foram utilizados para ajuste dos modelos matemáticos vindo do balanço material, baseados na solução numérica das Equações 23 e 24. O método *ode15s* foi utilizado na resolução das equações matemáticas. Esse método é baseado na solução de equações de ordens variáveis com base nas fórmulas de diferenciação numérica (NDFs), seguido de um método de otimização não linear com restrição nos parâmetros (BOX, 1965), objetivando-se a minimização da função objetivo, ($f_0 = \sum [C_A - C_{Acalc}]^2$).

O método *ode15s* foi utilizado por se tratar de um ajuste de dados cinéticos rígidos, ou seja, quando existem variações bruscas de concentração dentro da região de análise, produzindo gradientes com valores consideravelmente diferentes em termos da sua evolução.

Os desempenhos dos modelos cinéticos foram testados e comparados com base nos coeficientes de correlação.

A eficiência de adsorção dos corantes CI, CD e CL sobre o carvão no primeiro minuto foi 99, 97 e 96%, respectivamente. Após 5 minutos de contato todos os sistemas corantes-adsorvente apresentaram eficiência acima de 99%. Porém, em estudos subsequentes foi utilizado o tempo de 30 minutos para garantia do equilíbrio.

Os dois ajustes proporcionados pelos modelos cinéticos foram satisfatórios, apresentando coeficiente de correlação acima de 0,97. As constantes cinéticas e os valores estatísticos referentes aos ajustes dos modelos se encontram apresentados na Tabela 22.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem exibiu um melhor ajuste aos dados experimentais, em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem, quando comparados os coeficientes de correlação.

A Figura 36 mostra os perfis ajustados a partir do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o sistema adsorvente corantes-adsorvente.

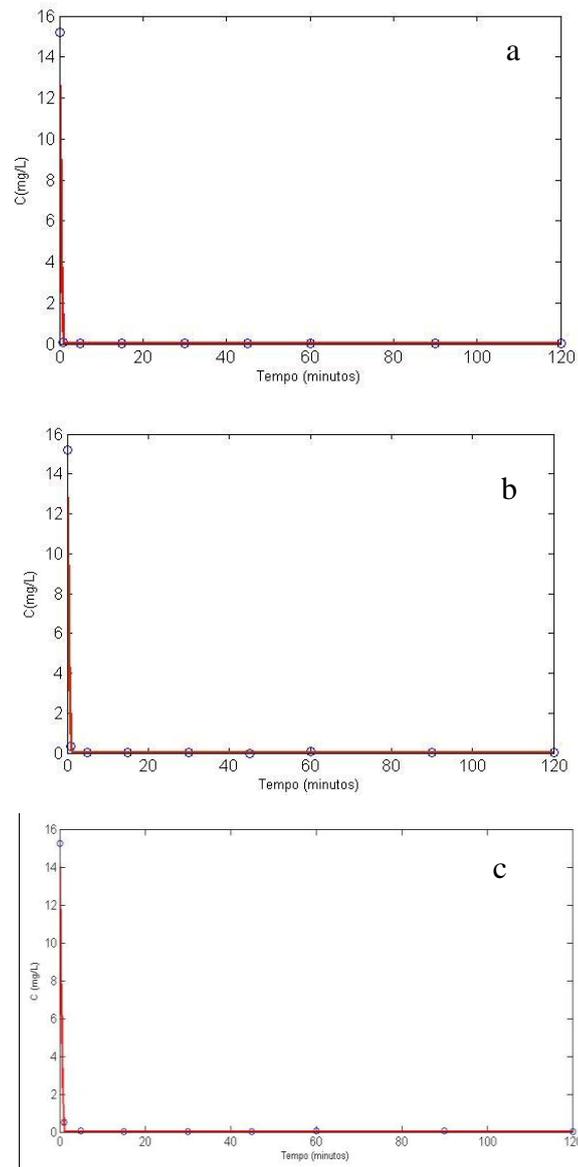


Figura 36. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os corantes CI (36a), CD (36b) e CL (36c). Condições: CI e CD 150 rpm, 30 °C, $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=7,72. CL 450 rpm, 30 °C, $C_{A0} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, pH=7,72.

Tabela 22. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo - primeira e segunda ordens.

	Parâmetros cinéticos	
	K_1	R^2
Pseudo-primeira ordem		
CI	0,366	0,98
CD	0,337	0,97
CL	0,325	0,98
Pseudo-segunda ordem	K_2	R^2
CI	0,260	0,99
CD	0,189	0,98
CL	0,175	0,99

Resultados da cinética de adsorção de corantes em carvão ativado em que o modelo de pseudo-segunda ordem mostrou concordância entre a capacidade de adsorção no equilíbrio encontrada experimentalmente e a estimada por este modelo foram relatados por Djilane *et al.* (2015) e Heibati *et al.* (2015).

Carvões ativados exibem um comportamento cinético de adsorção análogo para tipos de corantes distintos. A adsorção de corantes em carvão ativado é rápida no início e com o aumento do tempo de contato, o processo desacelera, chegando ao equilíbrio. Geralmente, os mecanismos adsorptivos abrangem as etapas de migração das moléculas de corante da solução para a superfície do adsorvente, depois há uma difusão do corante pela camada limite para a superfície do adsorvente, em seguida ocorre a adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente e por fim, acontece a difusão intrapartícula do corante no interior dos poros do adsorvente (WANG; ZHU, 2007).

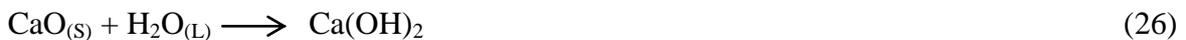
Analisando a Figura 37 é possível verificar que os dados experimentais obtidos ajustam-se ao modelo de pseudo-segunda ordem, o que foi confirmado pela proximidade observada entre as curvas experimentais e as curvas teóricas obtidas para o modelo. Isso sugere que as etapas limitantes dos processos de adsorção são controladas pela quimissorção, nas quais a adsorção ocorre na superfície do material como pouca ou nenhuma difusão. Verifica-se também a natureza endotérmica e o alto calor de adsorção deste estudo o que pode indicar uma adsorção química.

Segundo OZACAR E ENGIL (2004) a adsorção de corantes aniônicos em superfície com carga positiva pode ocorrer através de uma reação de troca na superfície do sólido até

que os sítios funcionais da superfície sejam totalmente ocupados, para depois essas moléculas se difundirem para o interior dos poros, podendo ocorrer neles outras reações.

4.8 ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO CÁLCIO EM MEIO AQUOSO

O óxido de cálcio obtido durante a calcinação das conchas, quando em contato com água, ocorre uma reação de hidratação, resultando em hidróxido de cálcio, como na reação a seguir:



O hidróxido de cálcio é uma base forte e de acordo com a definição dada por Arrhenius, é toda substância que, em solução aquosa sofre dissociação, liberando o OH⁻, como único tipo de ânion (ATKINS; JONES, 2001).

O hidróxido de cálcio (base de um metal alcalino-terroso) é considerado pouco solúvel em água quando comparado com bases de metais alcalinos, sua solubilidade em água é de 1,65 g/L (ATKINS; JONES, 2001).

Quanto maior a solubilidade de uma base, maior será seu grau de dissociação, conseqüentemente, maior será sua força, ela será considerada uma base forte (ATKINS; JONES, 2001).

A dissociação do hidróxido de cálcio segue as reações:



Em meio aquoso o hidróxido de cálcio produz um cátion intermediário e libera o íon hidroxila no meio (NETPRADIT *et al.*, 2003).

A solubilização do cálcio em meio aquoso foi verificado com análise da seção 3.6.3 e os resultados vistos no gráfico da Figura 37. Verifica-se que com o passar do tempo mais cálcio é liberado na água, decorrente de sua dissociação.

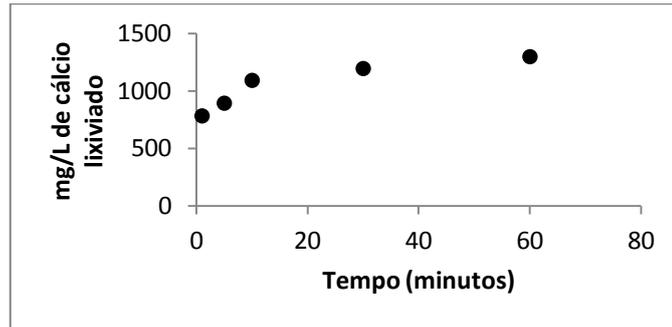


Figura 37. Cinética da lixiviação do cálcio em meio aquoso

Este resultado motivou a realização do experimento descrito na seção 3.6.4 para a verificação da influência deste cátion na remoção dos corantes sem a interferência de material sólido, apenas contendo o sobrenadante das misturas contendo concha de mariscos e ostras calcinadas em pó e a solução de corante na proporção de 1:1.

4.9 INFLUÊNCIA DO CÁLCIO NA REMOÇÃO DOS CORANTES

As Figuras 38 e 39 mostram os resultados da remoção dos corantes utilizando o sobrenadante das misturas conchas de mariscos e ostras e água, respectivamente.

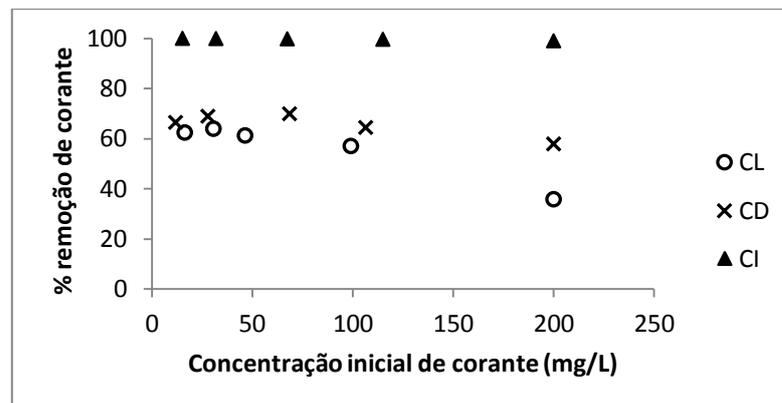


Figura 38. Eficiência de remoção dos corantes Indosol azul turquesa (CI), Driamren azul (CD) e lanasyn violeta (CL) pelo sobrenadante da mistura conchas de mariscos e água.

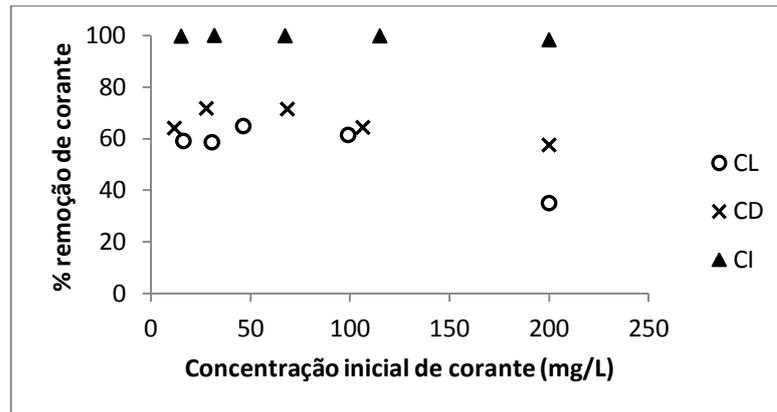


Figura 39. Eficiência de remoção dos corantes Indosol azul turquesa (CI), Driamren azul (CD) e lanasyn violeta (CL) pelo sobrenadante da mistura conchas de ostras e água.

Os resultados indicam que o Ca^{++} dissociado na solução contribuiu significativamente para a remoção dos corantes e estes possuem interações diferentes com o Ca^{++} no meio aquoso.

Observa-se que a eficiência de remoção dos corantes pelo sobrenadante das duas conchas foram muito semelhante.

A remoção do CI foi maior do que a do CD e este maior do que o CL. A eficiência de remoção mais baixa do CL pode ter acontecido pelo tempo insuficiente de reação (30 minutos) ou por esta molécula de corante apresentar apenas dois grupos funcionais, uma amino e um sulfônico para reagir com o Ca^{++} .

Em todas as reações, os átomos que formam os reagentes se rearranjam, formando os produtos. Contudo, nem todos os choques entre reagentes formam produtos. Os choques que resultam em quebra e formação de novas ligações são chamados de efetivos (CASTELLAN, 1996). Neste sentido, uma molécula que possuir maior quantidade de grupos funcionais (ativos) terá maior probabilidade de choques efetivos, acarretando na formação de reagentes mais rápido, de acordo com a Teoria das colisões, o contrário também se aplica.

É o que pode ocorrer com os corantes do grupo Indosol. Estes possuem uma estrutura grande e complexa com vários grupos funcionais, sendo assim mais fácil e rápida a reação com Ca^{++} acarretando em uma remoção mais eficiente.

Resultado similar foi reportado por Vimoses *et al.* (2010) quando trabalharam na remoção de corante aniônico por argila calcinada rica em cálcio. Com os resultados de remoção obtidos, esses autores sugeriram que parte da remoção era causada por uma reação de precipitação e a outra parte por adsorção. Estes dois fenômenos podem ter ocorrido para o

material deste autor por se tratar da argila, que possui característica porosa, e ainda ser rica em cálcio, responsável pela precipitação.

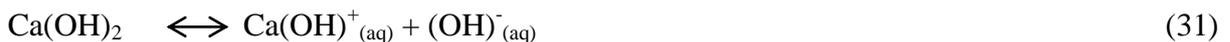
4.10 REAÇÕES ENTRE OS CORANTES E O CÁLCIO

A eficiência de remoção dos corantes se mostrou bastante alta quando foi utilizado apenas o sobrenadante da mistura concha e água, assim, buscou-se um mecanismo apropriado que explicasse a interação do Ca^{2+} e da molécula do corante.

A molécula de corante é constituída por duas partes principais: o grupo cromóforo, que dá a cor ao composto, e os grupos funcionais (auxocromos), que facilitam a sua afinidade para o substrato e que são responsáveis pela fixação do corante à fibra, tecido, couro, cabelo, papel, entre outros (GUPTA; SUHAS, 2009).

Os grupos funcionais dos corantes estudados são os sulfônicos (SO_3Na) e os aminos (NH_2 , NHR ou NHR_2).

Alguns autores, Zhu *et al.* (2007); Vimoses *et al.* (2010); Rimar (2013), sugerem que o grupos funcionais sulfônicos dos corantes liberem os íons Na^+ em meio aquoso, solubilizando a molécula. O cátion intermediário do hidróxido de cálcio solubilizado (Equação 25) se liga ao grupo sulfônico e assim ocorre a precipitação da nova molécula formada.



Essas reações podem ocorrer, mas outra possibilidade mais provável é a permuta do Na^+ pelo Ca^{2+} no grupo sulfônico. Como o cálcio tem valência 2^+ é possível que ele se ligue a um outro grupo sulfônico e assim por diante, sendo limitado pela estrutura de cada corante, podendo assim formar um complexo e ocorrer a precipitação (Figura 40).

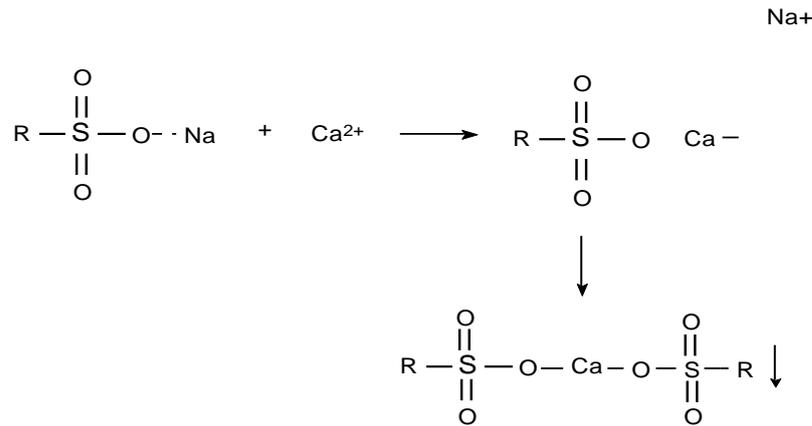


Figura 40. Reação do cálcio com o grupo sulfônico das moléculas de corantes.

Já com os grupos aminos, como o nitrogênio que tem um par de elétrons livres e se este grupo estiver próximo a um oxigênio, que possui dois pares de elétrons livres, como ocorre nas estruturas do CD e CL, é possível ocorrer uma forte interação entre o cálcio, o nitrogênio e o oxigênio, formando um quelato (compostos cujas moléculas consistem na associação de um mineral, ou íon metálico, a cadeias orgânicas através de ligações químicas covalentes na forma de uma estrutura heterocíclica), Figura 41.

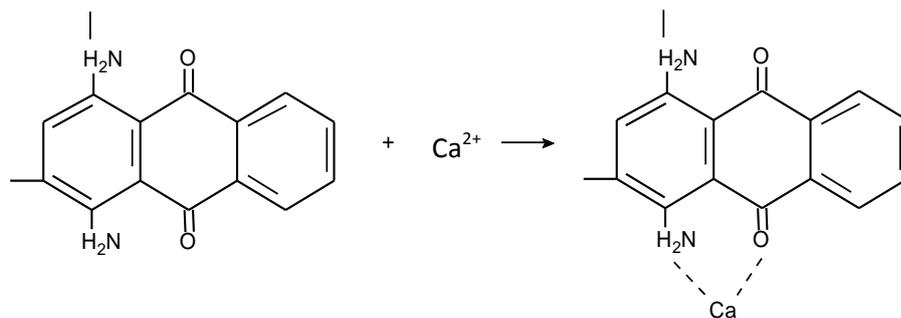


Figura 41. Reação do cálcio com o grupo amino das moléculas de corantes.

No início deste trabalho, depois de uma revisão da literatura sobre a utilização das conchas para remoção de corantes e outros compostos (ASAOCA *et al.*, 2010; PEÑA-RODRIGUES *et al.*, 2010; EL HADDAD *et al.*, 2013), as conchas foram classificadas como adsorventes. Mas durante os experimentos foi verificado que as conchas calcinadas possuem uma área superficial muito pequena ($2,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) para remover uma alta concentração de

corantes (seções 4.1.4 e 4.7), a taxa de remoção de altas concentrações dos corantes foi muito rápida mesmo com quantidades pequenas de massa de conchas (seção 4.7). Por isso, novas referências da literatura foram buscadas a fim de elucidar estes resultados. Os trabalhos de Zhu (2007) e Vimoses (2010) vieram a esclarecer uma parte do processo de remoção de corantes por materiais ricos em cálcio. De acordo com essas referências buscou-se realizar o experimento da seção 4.9, em que foi visto que as concentrações de corantes eram bruscamente diminuídas apenas utilizando o sobrenadante da mistura concha e água. Logo, ficou claro que as conchas promoviam uma reação química com as moléculas dos corantes. A reação química sugerida para este processo é uma reação de simples troca, seguida de precipitação.

A eficiência de remoção por precipitação pode ser influenciada pela quantidade de cátions Ca^{++} solubilizado no meio aquoso, ou seja, da quantidade de massa das conchas adicionadas, do tempo de contato, concentração do corante durante o processo, da temperatura do meio, da natureza dos reagentes e dos grupos funcionais.

A quantidade retirada por precipitação pode chegar quase aos 100%, como foi verificado nos ensaios cinéticos. Portanto, não é adsorção o fenômeno responsável pela remoção de corantes aniônicos utilizando as conchas de mariscos e ostras e sim uma reação química seguida de precipitação.

4.11 ESTUDO DE REMOÇÃO DE COR DE UM EFLUENTE DE LAVANDERIA DE JEANS

Esse estudo é composto por dois ensaios, o primeiro para avaliar a quantidade mínima necessária de massa de conchas de ostras para obtenção de uma eficiente remoção da coloração do efluente real de lavanderia têxtil e o segundo para avaliar parâmetros indicadores de potabilidade para água doces, mediante a massa de concha estabelecida no primeiro experimento, como cor, turbidez, pH, sólidos totais, DQO e DBO de acordo com o órgão regulamentador Federal, CONAMA (Resolução 357/05) e o Estadual, CPRH (Norma técnica 2001).

4.11.1 Estudo da quantidade de massa de conchas de ostras na remoção da cor de efluente de lavanderia real

Com o efluente da lavanderia têxtil foi realizado primeiramente ensaios para identificar a menor quantidade de massa necessária para remoção eficiente da cor. Foi realizado também ensaios de remoção com este efluente com o coagulante (PAC) e floculante (PCT) utilizado nesta lavanderia nas mesmas proporções usadas *in loco*, para posteriormente comparar.

A Figura 42 mostra o percentual de cor removido do efluente real doado por uma lavanderia têxtil para diferentes concentrações de massa de conchas de ostras adicionadas na mistura. Verifica-se que com 1000 mg.L^{-1} de conchas é possível remover mais de 90% da cor inicial do efluente. Utilizando 2000 mg.L^{-1} o percentual removido foi de 95%.

A Figura 43 e 44 mostra o pH final e concentração de cor em mg Pt-Co/L , respectivamente, após o processo de remoção de cor no efluente real. É visto que aumentando a concentração de massa de concha, o pH se eleva gradativamente até atingir pH 12, quando é utilizado 2.500 mg.L^{-1} de conchas, esse fenômeno foi explicado nas seções 5.3.1 e 5.10. O menor valor de cor verdadeira (75 mg Pt-Co/L) foi obtido para quantidade de massa de 2000 mg.L^{-1} das conchas de ostras (Figura 44). Este é o valor máximo permitido (75 mg Pt-Co/L) para cor verdadeira, limite estabelecido pela Resolução n° 357 do CONAMA (2005).

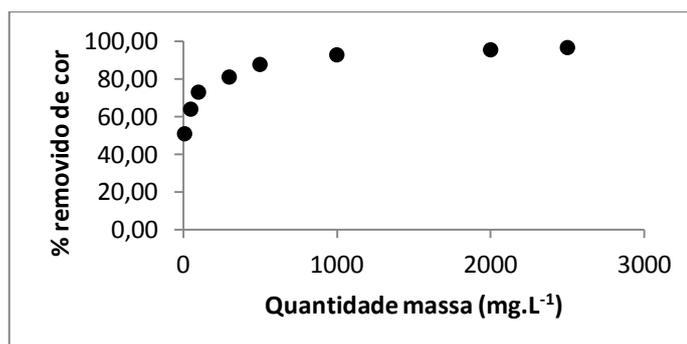


Figura 42. Efeito da massa de conchas de ostras na remoção de cor de efluente de lavanderia.

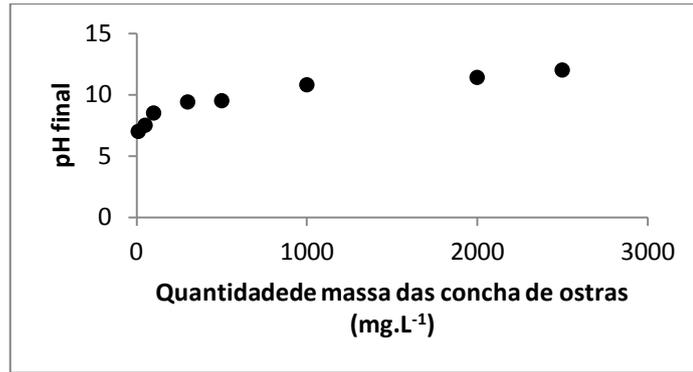


Figura 43. Efeito da massa de conchas de ostras no pH final da solução.

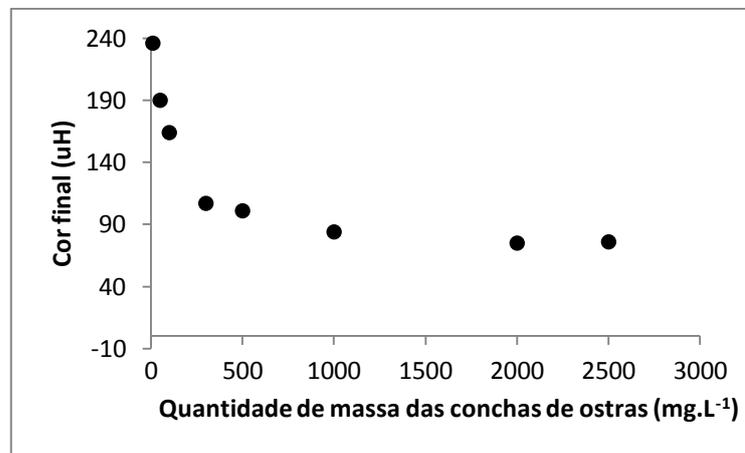


Figura 44. Efeito da massa de conchas de ostras na cor final de efluente de lavanderia.

A menor quantidade de massa de conchas requeridas para remoção adequada da cor do efluente da lavanderia foi de 2.000 mg.L⁻¹ e o pH final para esta quantidade foi de 11,4.

A quantidade de coagulante comercial PCA requerida *in loco* (na lavanderia têxtil) para uma remoção eficiente de cor é de 400 mg.L⁻¹ e de floculante 2 mg.L⁻¹.

Portanto as conchas de ostras necessitam de uma quantidade cinco vezes maior em relação ao coagulante e floculante comercial para atingir uma remoção satisfatória. Porém, mesmo necessitando de uma quantidade maior em relação a um produto comercial para tratamento desses efluentes, as conchas é um resíduo natural, de baixo custo, que se retirado do meio ambiente poderia trazer benefícios aos locais em que são despejos inadequadamente e após seu uso em tratamentos de águas e efluentes poderia ainda ser reutilizado como agregado em materiais da construção civil (YANG et al., 2005).

4.11.2 Processo de remoção de cor com conchas de ostras, coagulante e floculante comerciais e carvão ativado

Foram realizados experimentos de remoção de cor com as conchas de ostras, policloreto de alumínio e polímero catiônico como coagulante e floculante comerciais e carvão ativado. Foram três materiais e técnicas diferentes de remoção de cor, para avaliar a eficiência de cada um e comparar com o material utilizado neste trabalho, as conchas de ostras.

A Tabela 23 mostra os resultados com os parâmetros avaliados antes e após o tratamento com os três materiais.

De acordo com a Resolução do CONAMA 430/11 (condições e padrões de lançamento de efluente) os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor se o pH estiver entre 5 e 9. No tratamento do efluente industrial têxtil com as conchas de ostras, o pH ficou em torno de 11,5, este valor está acima do limite exigido pela legislação federal, logo seria necessária uma correção do pH deste efluente antes de ser lançado no corpo receptor. Este alto valor de pH pode ser explicado pela natureza alcalina das conchas (seção 4.3). Com o PAC/PCT e carvão ativado o pH ficou dentro do limite estabelecido.

Tabela 23. Parâmetros físico-químicos avaliados no tratamento do efluente da lavanderia com conchas de ostras, PCA/PCT e carvão ativado.

	pH	Cor aparente (mg Pt-Co/L)	Turbidez (NTU)	ST (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO (mg.L ⁻¹)	Efic. cor (%)
Efluente bruto	7,0	937	472	2890	226,48	180	
Efluente tratado com conchas de ostras 2.000 mg.L ⁻¹	11,5	69	1,89	2004	189,62	75	92,6
Efluente tratado com (PCA/PCT) 400 mg.L ⁻¹	8,0	79	11,2	940	210,68	50	91,6
Efluente tratado com carvão ativado comercial 20.000 mg.L ⁻¹	7,5	75	8,2	2320	97,93	45	92,0
Efluente tratado com carvão ativado comercial 2.000 mg.L ⁻¹	7,5	146	47,8	2340	175,92	90	84,4

Não existe padrão de cor aparente para lançamento de efluentes em Resoluções ou Normas. Os resultados de cor aparente (quando é realizada a medição de cor das amostras sem centrifugação) ficaram abaixo do valor máximo estabelecido pela Resolução do CONAMA 430/11 mesmo em relação a cor verdadeira 75 mg Pt-Co/L (quando a medição de cor das amostras é realizada após a centrifugação destas). No efluente tratado com as conchas de ostras e carvão ativado (20.000 mg.L⁻¹), a remoção foi de 92,6 e 92,0%, respectivamente. Utilizando o coagulante PAC/PCT e carvão ativado (2.000 mg.L⁻¹) a cor aparente se mostrou mais elevada, atingindo uma remoção máxima de 91,6 e 84,4%, respectivamente. Mesmo realizando centrifugação nessas duas amostras, não foi atingido o limite para cor verdadeira (77 mg Pt-Co/L para tratamento com PC/PCT e 137 para carvão ativado 2.000 mg.L⁻¹).

Em relação à turbidez, a redução para todos os materiais utilizados no tratamento do efluente foi significativa. De acordo com a Resolução do CONAMA 357/05 a qual “dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes”, o limite para turbidez para

água classe 3 (águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais) é de 100 NTU, logo todos os tratamentos, no que se refere às conchas de ostras, coagulação com PAC/PCT e carvão ativado para este efluente foram eficazes, chegando a uma redução de 99,6% para as conchas de ostras e 97,62 e 98,26 para o PCA/PCT e carvão ativado, respectivamente.

Já para o parâmetro sólidos totais, o valor máximo permitido para classes de águas doces 1, 2 e 3 é de 500 mg.L⁻¹ de acordo com a Resolução 357/05 e todos os tratamentos foram insuficientes para a remoção dos sólidos totais deste efluente. Este elevado valor pode ter sido oriundo dos cloretos, carbonatos e bicarbonatos utilizados no processo de tingimento, para auxiliar na fixação do corante à fibra.

A legislação Federal não especifica limites para demanda química de oxigênio (DQO) em efluentes. A Norma técnica 2001 divulgada pela CPRH (Agência Estadual do Meio Ambiente do Estado de Pernambuco), em que fala sobre o controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais, a fonte poluidora, uma indústria têxtil, por exemplo, deverá remover a carga orgânica não biodegradável (DQO) em 80%. Caso o valor seja menor, mudanças no processo produtivo ou no controle de efluentes orgânicos deverão ser realizadas a fim de alcançar o valor desejado. Nenhum tratamento realizado neste trabalho conseguiu uma redução de DQO satisfatória, os valores de redução ficaram entre 7 e 57% (conchas de ostras 16%, PAC/PCT 7%, carvão 20.000 mg.L⁻¹ 57% e carvão 2.000 mg.L⁻¹ 22%).

Pela legislação Federal (CONAMA 430/11) a remoção mínima de DBO é de 60%, limite este que só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor. Já a legislação Estadual (Norma técnica CPRH 2001) diz que as fontes poluidoras com a carga igual ou superior a 100 Kg.dia⁻¹, deverão remover no mínimo 90% de DBO e as fontes com a carga inferior a 100 Kg.dia⁻¹, deverão remover no mínimo 70% de DBO. Este último valor é o que uma indústria de confecção de pequeno porte produz em um dia. A redução de DBO alcançada pelas conchas de ostras foi de 58%, abaixo do alcançado pelo PAC/PCT e carvão ativado 20.000 mg.L⁻¹, 72 e 75%, respectivamente.

A Figura 45 mostra o efluente bruto (45a) e o efluente após 10 minutos de tratamento, em fase de decantação (45b), onde é verificado um precipitado e a alta remoção da coloração azul. Nesta fase já se identifica a boa eficiência deste material no tratamento.

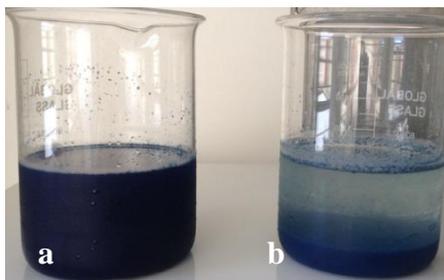


Figura 45. Efluente bruto (a) e após 10 minutos de tratamento com conchas de ostras (b).

A Figura 46 mostra o efluente tratado com as conchas de ostras (36a) e com coagulante comercial (PAC/PCT) (36b) após 1 hora de decantação natural.

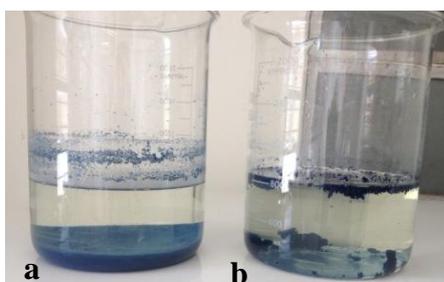


Figura 46. Efluente tratado com as conchas de ostras (a) e com PAC/PCT (b) após decantação por 1 hora.

Observa-se claramente na Figura 46 que o efluente tratado com PAC/PCT ficou um pouco mais colorido e turvo do que o efluente tratado com as conchas de ostras.

A Figura 47 mostra a o efluente sem tratamento (b) e após tratamento com as conchas de ostras, apenas o sobrenadante (a). Observa-se a alta remoção de cor e turbidez apenas por decantação natural por uma hora do efluente tratado.



Figura 47. Efluente tratado com as conchas de ostras e decantado (a) e efluente bruto (b).

Pode-se concluir que tanto as conchas quanto os outros materiais apresentaram excelentes capacidades de remoção para corantes aniônicos, porém, quantidades elevadas de materiais adsorventes, carvão ativado, por exemplo, seriam necessárias para que se alcance a remoção desejada, aumentando os custos do processo e podendo gerar um grande volume de resíduos, sendo assim as conchas poderiam ser mais viáveis para remoção de cor, quando comparadas com o carvão ativado.

Métodos para remoção de cor são utilizados como tratamento terciário, e realizado quando outros métodos tradicionais não conseguem atingir a remoção desejada de poluentes.

Os dois materiais estudados (conchas e carvão) apresentaram mais de 90% de remoção de cor sem tratamento preliminar, após a realização de testes com um efluente de lavanderia têxtil, os resultados mostraram que ambos materiais e técnicas necessitam de tratamento preliminar para redução de outros parâmetros que impedem seu descarte em fontes receptoras. Até mesmo tratando o efluente com um coagulante comumente empregado em lavanderias têxteis, a remoção de alguns parâmetros não foi satisfatória, sendo assim, para que se alcancem valores de DQO e DBO dentro dos padrões de potabilidade da água é necessária a combinação de um outro tratamento, por exemplo, biológico, como lodos ativados à uma técnica físico-química.

As conchas de ostras calcinadas em pó obtiveram melhor comportamento na remoção de cor, turbidez e DQO em relação ao coagulante comercial e uma melhor eficiência na remoção de cor, turbidez e sólidos totais em relação ao carvão ativado.

As conchas de mariscos e ostras são materiais promissores para remoção de corantes têxteis aniônicos como tratamento secundário ou terciário, necessitando de correção de pH para lançamentos em corpos de água.

5 CONCLUSÕES

As conchas de mariscos e ostras em pó calcinadas se caracterizam por apresentar bom potencial na remoção dos corantes aniônicos apresentados. O bom rendimento se deu principalmente pela conversão do CaCO_3 em CaO após a calcinação. As conchas calcinadas são formadas por mais de 98% de cálcio e sua área superficial é de $2,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, contra $704 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ do carvão ativado estudado.

O pH inicial das misturas de conchas e corantes em meio aquoso, não foi um fator limitante para eficiência de remoção. O pH_{PCZ} sugerido para as conchas de mariscos e ostras são 13 e 11,5, respectivamente. A superfície das conchas é carregada positivamente. O pH_{PCZ} do carvão ativado comercial foi de 7,72.

A análise do planejamento experimental estimou os valores ideais de quantidade de massa e granulometria das conchas e do carvão, agitação e salinidade do meio adequadas para elevar ao máximo a capacidade de remoção dos corantes. Seus valores foram: 0,5g de material para 25 ml de água, ou seja, $20.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 100 mesh e agitação de 150 rpm para CI e CD e 450 rpm para CL a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a adsorção dos corantes sob o carvão ativado, o modelo de Langmuir-Freundlich foi capaz de descrever os dados experimentais com um bom ajuste. A capacidade máxima de adsorção, estimada por este modelo a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de 157, 361 e $405 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o corante CI, CD e CL, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos indicam um sistema endotérmico e espontâneo. Os dados experimentais da cinética do processo adsorptivo dos corantes sob o carvão ativado se mostrou bem ajustado ao modelo de pseudo-segunda ordem.

A eficiência de remoção dos corantes CI, CD e CL, no primeiro minuto, pelas conchas calcinadas em pó de mariscos foi superior a 87%, pelas de ostras foi acima de 92% e sob carvão ativado a remoção foi acima de 96%, com concentração de $20.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Após estudos foi verificado que a remoção dos corantes pelas conchas ocorre mediante uma reação química, provavelmente uma reação de simples troca, com posterior precipitação dos corantes.

O estudo de massa realizado com o efluente de lavanderia têxtil real mostrou que a menor de quantidade de massa de conchas requeridas para remoção eficiente da cor do efluente da lavanderia foi de $2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. As conchas de ostras obtiveram melhor comportamento na remoção de cor, turbidez e DQO quando comparadas a um coagulante

comercial e uma melhor eficiência na remoção de cor, turbidez e sólidos totais em relação ao carvão ativado.

A eficiência na remoção da cor do efluente real pelas conchas foi de aproximadamente 93%, com o carvão ativado essa remoção foi de aproximadamente 85%.

O tratamento do efluente têxtil com o carvão ativado nas mesmas condições das conchas de ostras, com concentração de 2.000 mg.L^{-1} , não se mostrou eficiente, necessitando de uma quantidade maior de carvão (20.000 mg.L^{-1}) para atingir resultados melhores nos parâmetros avaliados, podendo aumentar os custos processo e impactos ao meio ambiente.

Para o reuso ou descarte do efluente tratado em corpos receptores é necessário aplicar um tratamento primário, podendo ser lodos ativados, para redução satisfatória da DBO, da DQO e dos ST, aliado ao tratamento posterior com as conchas de mariscos ou ostras calcinadas, para redução da cor e outros parâmetros. É preciso também a correção do pH já que as conchas são de natureza alcalina.

As conchas de mariscos e ostras calcinadas em pó se apresentam como uma alternativa promissora em tratamentos secundários ou terciários para remoção de alta concentração de corantes aniônicos comparados com adsorventes ou coagulantes comerciais. O método de remoção apresentado possui a vantagem de utilizar um resíduo natural e necessitar de uma quantidade relativamente pequena para se obter uma boa eficiência no tratamento de águas residuais.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. **Corantes e pigmentos, histórico e aplicação.** (2013). Disponível em: < <http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/historico-aplicacao>. Acesso em: 20 jul. 2014.

ABOUA, K. N.; YOBOUET, Y. A.; YAO, K. B.; GONÉ, D. L.; TROKOUREY, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. **Journal of Environmental Management**. v. 156, p. 10-14, 2015.

ABRAHANT, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. London: Edward Arnold Ltd, 1977.

AL-DEGS Y.S., EL-BARGHOUTH M.I., EL-SHEIKH A.H., WALKER G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 16-23, 2008.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. American public health association. Washington, 1998.

AHMARUZZAMAN, MD. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 143, p. 48-67, 2006.

AKMIL-BASAR, C. ONAL, Y.; KILIÇER, T.; EREN, D. Adsorption of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures. **Journal of Hazardous Materials**, v. B 127, p. 73-80, 2005.

AL-DEGS Y.S., EL-BARGHOUTH M.I., EL-SHEIKH A.H., WALKER G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 16-23, 2008.

ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v, 168, p. 259-266, 2014.

ANNADURAI, G., LING, L. Y., LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 337-346, 2008.

APHA. Standard methods. 19th Edition. **American Public Health Association**, Washignton, DC, 1995.

ASAOKA, S.; YAMAMOTO, T.; KONDO, S.; HAYAKAWA, S. Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4127-4132, 2009.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. Metodologia para o estudo da porosidade de dolomita em ensaio de sulfatação interrompida. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p.1732-1738, 2010.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 11, p. 2469-2479, 1999.

BALLA, W.; ESSADKI, A. H; GOURICH, B.; DASSAA, A.; CHENIK, H.; AZZI, M. Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 710-716, 2010.

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**, Florida, USA: Taylor e Francis Group, 470p, 2005.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, v.1, 4.ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 480 p. 2007.

BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A. Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments. **Adsorption**, v.6, p. 219-228, 2000.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, v.31, n. 1, p. 178-180, 2008.

BISCOE, J., WARREN, B. E. An X-Ray Study of Carbon Black. **Journal of Applied Physics**, v. 13, p. 364-371, 1942.

BOCCHESI, D. F.; ARAÚJO, E. M.; SANT'ANNA, F. S. P. **Projeto valorização dos resíduos da maricultura: eliminação de matéria orgânica de conchas de ostras por processo biológico**. Universidade Federal de Santa Catarina, 25f, Florianópolis-SC, 2008.

BOEHS, G.; VILLALBA, A.; CEUTA, L.O.; LUZ, R.J. Parasites of three commercially exploited bivalve mollusc species of the estuarine region of the Cachoeira river (Ilhéus, Bahia, Brazil). **Journal of Invertebrate Pathology**, v.103, n.1, p.43-47, 2010.

BOFFI, A. V. **Moluscos brasileiros de interesse médico e econômico**. São Paulo: Hucitec, 54p, 1979.

BORGES, S. **Latão em Igarassu: Rio São Domingos tem até sofá**. Recife, nov. 2010. Disponível em: <<http://migre.me/3MpFu>>. Acesso em: 02/12/2013.

BRUNO, M. **Utilização de Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas de Carvão na Remoção de Corante em Água**. Dissertação de Mestrado. São Paulo. USP, 2008, p.102.

CALVETE, T.; LIMA, E.C.; CARDOSO, N.F.; DIAS, S.L.P.; PAVAN, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red

MX 3B from aqueous solution - Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p. 627-636, 2009.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; VAGHETTI, J. C.P.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, P. 1695-1706, 2010.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de Físico-Química**, 1 Ed., Rio de Janeiro, LTC, 1996.

CEPENE. CENTRO DE PESQUISA E GESTÃO DE RECURSOS PESQUEIROS DO LITORAL NORDESTE. **Boletim da estatística da pesca marítima e estuarina do Nordeste do Brasil**. Tamandaré, PE: CEPENE. p.385, 2008.

CHAO, L.; LU, Z.; LI, A.; LIU, W.; JIANG, Z.; CHEN, J.; ZHANG, Q. Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p 91-96, 2005.

CHEREMISINOFF, N. P.; CHEREMISINOFF, P. N. **Process and Pollution Control Equipment**. New Jersey: PTR Prentice Hall, Inc, 1993.

CHIDAMBARAM, T.; OREN, Y.; NOEL, M. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 156-168, 2015.

ÇIÇEK, F.; ÖZER, D.; ÖZER, A.; ÖZER, A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. **Journal of hazardous Materials**, v. 146, p. 408-416, 2007.

CLARIANT. 2012. Disponível em: <<http://www.clariant.com>> Acesso em: 30 jun. 2014.

COSTA, A. F. S. **Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE. UFPE. 2008.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CRINI, G.; GIMBERT, F.; ROBERT, C.; MARTEL, B.; ADAM, O.; MORIN-CRINI, N.; DE GIORGI, F.; BARDOT, P. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solution by chitosan-based adsorbent: batch studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 96-106, 2008.

CURRIE, J. A.; HARRISON, N. R.; WANG, L.; JONES, M. I.; BROOKS, M. S. A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 2, p. 460-467, 2007.

DAI, M. Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, p. 6-10, 1998.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DANETO. 2009. Disponível em: <<http://www.daneto.com.br>>. Acesso em: 30 jun. 2014.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5368-5370, 2008.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. Rio de Janeiro: ABES. v. I, 1993, 496p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. DI B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. RiMa: São Carlos, 2005.

DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; DJAZI, F.; BOUCHEKIMA, B.; LALLAM, A.; MODARRESI, A.; ROGALSKI, M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 53, p. 112–121, 2015.

DOTTO, G.L. Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *Spirulinaplantensis*. Tese – Universidade Federal do Rio Grande, 2012.

EGERTON, T. A.; PURNAMA, H. Does hydrogen peroxide really accelerate TiO₂ UV-C photocatalyzed decolouration of azo-dyes such as Reactive Orange 16? **Dyes and pigments**, v. 101, p. 280-285, 2014.

EL HADDAD, M.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; ELANTRI, S.; LAZAR, S. Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. **Journal of the Association of Arab niversities for Basic and Applied Sciences**, v. 14, p.51-59, 2013.

ELKADY, M. F.; IBRAHIM, A. M.; EL-LATIF, M. M. A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. **Desalination**, v. 278, p. 412-423, 2011.

ERRAIS, E.; DUPLAYA, J.; ELHABIRI, M.; KHODJAC, M.; OCAMPOD, R.; BALTENWECK-GUYOTE, R.; DARRAGIF, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption Mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 403, p. 69– 78, 2012.

ESKANDARLOO, H.; BADI EI, A.; HAUG, C. Enhanced photocatalytic degradation of an azo textile dye by using TiO₂/NiO coupled nanoparticles: Optimization of synthesis and operational key factors. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 240-253, 2014.

FALADE, F. An Investigation of Periwinkle Shells as Coarse Aggregate in Concrete. **Building and Environment**, v. 30, n. 4, p. 573-577, 1995.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 896p.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982, 670p.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 470, 1906.

FU, J.; CHEN, Z.; WANG, M.; LIU, S.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; HAN, R.; XU, Q. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 53-61, 2015.

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Resíduos Agrícolas a Produção de Milho**. Dissertação de Mestrado, Cidade do Porto, Portugal, Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, 2006. 137 f.

GOU, Y.; YANG, S.; FU, W.; QI, J.; LI, R.; WANG, Z.; XU, H. Adsorption of malachite green on micro and mesoporous rice husk-based active carbon. **Dyes and Pigments**. v. 56, p. 219-229, 2003.

GREGG S. J. AND SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, p. 71-78, 1999.

GÜMÜS, D.; AKBAL, F. Photocatalytic Degradation of Textile Dye and Wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, p. 117-124, 2010.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HAGHU, S.; BASHA, C. A. Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 324-330, 2007.

HEIBAT, B.; RODRIGUEZ-SOUTO, S.; AL-GHOUTI, M. A.; ASIF, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. **Journal of Molecular Liquids**. v. 208, p. 99–105, 2015.

HO, Y. S., MCKAY, G. Comparative Sorption Kinetic Studies of Dyes and Aromatic Compounds onto Fly Ash. **Journal Environmental Science Health A34**, p. 1179 – 1204, 1999a.

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999b.

HSU, T. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**. V. 171, p. 995-1000, 2009.

HUA, L.; MA, H.; ZHANG, L.; Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Chemosphere**, v. 90, p. 143-149, 2013.

HUANG, C. P.; STUMM, W. Specific adsorption of cations onto hydrous $\text{g-Al}_2\text{O}_3$. **Colloid Interface Science**. v. 131, p. 289-306, 1973.

HUNGER, K. Industrial Dyes: Chemistry, properties, Applications, 2003. Disponível em <https://uqu.edu.sa/files2/tiny_mce/plugins/filemanager/files/4300270/al./industrial%20dyes.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2014.

IQBAL, J.; WATTOO, F. H.; WATTOO, M. H. S.; RUKHSANA MALIK A, SYED TIRMIZI, A.; IMRAN, M.; GHANGRO, A. B. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 5, p. 389-395, 2011.

ISAH, U. A.; ABDULRAHEEM, G.; BALA, S.; MUHAMMAD, S.; ABDULLAHI, M. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.102, p. 265-273, 2015.

JAIN, R. M.; MODY, K. H.; KESHRI, J.; JHA, B. Biological neutralization and biosorption of dyes of alkaline textile industry wastewater. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, p. 83-89, 2014.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 453-461, 2008.

KHALED, A.; EL-NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. **Desalination**. v. 238, p. 210-232, 2009.

KRUPPA, N. E.; CANNON, F. S. Pore structure versus dye adsorption. **Journal American Water Association**. v. 88, p. 94, 1996.

KUMAR, M.N.V.R.; A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**. v. 46, p. 1-27, 2000.

KUNII, D.; LEVENPIEL, O. **Fluidization engineering**. 2 Ed., Butterworth-Heinemann, 1969.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.

LARGEGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LAZARIDIS, N. K., KARAPANTSIOS, T. D., GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**. v. 37, p. 3023-3033, 2003.

LEAL, C. C. A. **Avaliação da remoção do corante Remazol black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente mesocarpo de coco verde**. Dissertação Mestrado. Recife, PE, Universidade Federal de Pernambuco, 2003, 73f.

LÉCUYER, C.; HUTZLER, A.; AMIOT, V. D.; GROSHENY, D.; OTERO, O.; MARTINEAU, F.; FOUREL, F.; BALTER, V.; REYNARD, B. Carbon and oxygen isotope fractionations between aragonite and calcite of shells from modern mollusks. **Chemical Geology**. v. 332–333, p. 92-101, 2012.

LEE, C. H.; LEE, D. K.; ALI, M. A.; KIM, P. J. Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials. **Waste Management**, v. 28, p. 2702-2708, 2008.

LEVENPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LEYVA-RAMOS, R.; FUENTES-RUBIO, L.; GUERRERO-CORONADO, R. M.; BARRON-MENDOZA, J. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 62, p. 64-67. 1995.

LIANG, C.; SUN, S.; LI, F.; ONG, Y.; CHUNG, T. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p.306-315, 2014.

LIMA, H. S. **As lavanderias de jeans de Toritama - uma contribuição para a gestão das águas**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE. UFPE. 2006.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981-1985, 2009.

LYUBCHIK, S. I., LYUBCHIK, A. I., GALUSHKO, O. L. et al. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 242, p. 151- 158. 2004.

MADHAVAN, J.; KUMAR, P. S. S.; ANANDAN, S.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis. **Separation and Purification Technology**, v. 74, p. 336-342, 2010.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. **Desalination**, v.268, p. 117-125, 2010.

MARINS, A. O.; CANALLI, V. M.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and pigments**, v. 68, p. 227-234, 2006.

MATHUR, N.; BHATNAGAR, P.; SHARMA, P. Review of the Mutagenicity of Textile Dye Products. **Universal journal of environmental research and technology**, v. 2, 2012.

McCABE, W. L.; SMITTH, J. C.; HARRIOTT, P. Fixed-bed Separations. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6 ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 2001. cap. 25, p. 812-856.

MELO, C.; SILVA, **Remoção de Cor de Efluente de Tinturaria em Leito Poroso**. Dissertação de Mestrado, Campinas, SP, Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, 2007. 100f.

MERZOUK, B.; MADANI, K.; SEKKI, A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. **Desalination**, v. 250, p. 573-577, 2010.

NAKATANI, N.; TAKAMORI, H.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**, v.100, p.1510–1513, 2009.

NCIBI, M.C., MAHJOUR, B., SEFFEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) Fibres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 285-290, 2006.

NETPRADIT, S., THIRAVETYAN, P., TOWPRAYOON, S., 2003. Application of ‘waste’ metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. **Water Research**, v. 37, p. 763-772, 2003.

NEWCOMBE, G.; HAYES, R.; DRIKAS, M. Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.78, p. 65-71, 1993.

OLIVEIRA, G.A.R.; FERRAZ, E.R.A.; CHEQUER, F.M.D.; GRANDO, M.D.; ANGELI, J.P.F.; TSUBOY M.S.; MARCARINI, J.C.; MANTOVANI, M.S.; OSUGI, M.E. ; LIZIER, T.M.; ZANONI, M.V.B.; OLIVEIRA, D.P. Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 703, p. 200-208, 2010.

ORMOND, A. B.; FREEMAN, H. S.; ZOCCOLO, G. J.; ZANONI, M. V. B.; UMBUZEIRO, G. Chlorine disinfection of dye wastewater: Implications for a commercial azo dye mixture. **Science of The Total Environment**, v. 442, p. 302-309, 2013.

OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; VALLET, A.; GARCÍA, J. Catalítica oxidação ao ar húmido de um corante não-azo com catalisador de Ni / MgAlO. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 168-173, 2013.

OZACAR, M.; ENGIL, I. A. Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite, **Environmental Geology**, v. 45, p. 762-768. 2004.

PAIVA, T. M. N. **Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoas**. Dissertação de Mestrado. Recife. PE: Universidade Federal de Pernambuco. 2011. 85p.

PARFITT, G. D.; ROCHESTER, C. H. adsorption de small molecules. in: **Adsorption from solution at the solid/liquid interface**. 1 ed.UK: Academic Press INC, cap.1, p.3-47, 1983.

PARK, W. H.; POLPRASERT, C. Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal. **Ecological Engineering**, v. 34, p. 50-56, 2008.

PEÑA-RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; NÓVOA-MUÑOZA, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZA, M.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 622-627, 2010.

PETERS, R. H. **Textile Chemistry**. Elsevier, Amsterdam, v.3, 1975. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 12 ago. 2014.

PETRIELLI F. A. S. **Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha, Florianópolis, Santa Catarina**. 2008, 122f. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008. Portugal, Universidade de Porto. 2006.

PUNZI, M.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 248, p. 30-35, 2012

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.

RIMAR, K. K. P. **Avaliação da capacidade da concha do marisco *anomocardia brasiliana* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas**. Tese de doutorado. João Pessoa, PB: Universidade Federal da Paraíba, 2013. 85p.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271-294. 1998.

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; RUIZ, V. S. O.; MACEDO, T. R.; AIROLDI, C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 398–405, 2009.

RUTHVEN, D. M. Physical adsorption and the characterization of porous adsorbents. **Principles of adsorption and adsorption process**, 1 ed. John Wiley & Sons, New York, 1984, v. 2, p. 29-61.

SAIKIA, J.; DAS. G. Framboidal vaterite for selective adsorption of anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1165-1173, 2014.

SAYGILI, H.; GÜZEL, F.; ÖNAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v.93,p. 84-93, 2015

SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 115-116, P. 107-116, 2012.

SATHIAN, S.; RAJASIMMAN, M.; RATHNASABAPATHY, C. S.; KARTHIKEYAN, C. Performance evaluation of SBR for the treatment of dyeing wastewater by simultaneous biological and adsorption processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 82-90, 2014.

SEBRAE. **Estudo de caracterização econômica do polo de confecções do agreste pernambucano**. Relatório final entregue ao SEBRAE/PE, Recife - PE, 2013. 152p.

SEBRAE. SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS **Análise da Eficiência Econômica e da Competitividade da Cadeia Têxtil Brasileira**. IEL, CNA e SEBRAE. Brasília-D.F, 2000. Disponível em: <http://www.cna.org.br/Cadeias/Textil/Parte1_1_a_62.pdf>. Acesso em: 29 jun. 2014.

SHIRZAD-SIBONI, M.; JAFARI, S. J.; GIAHI, O.; KIM, I.; LEE, S.; YANG, J. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1432 – 1437, 2014.

SILVA, D. **Resíduo sólido da malacocultura: caracterização e potencialidade de utilização de conchas de ostras (*crassostrea gigas*) e mexilhão (*perna perna*)**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis, SC:Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

SILVA, D.; DEBACHER, N. A. caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de santa catarina. **Química Nova**. v.33, n. 5, p. 1053-1058, 2010.

SILVA, T. C. **Tratamento de Efluentes têxteis por adsorção em argilas e terra de filtro usadas**. Dissertação de Mestrado. Recife – PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solidsystems. **Pure & Appl.Chem**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SIPS, R. Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

SKODRAS. G., DIAMANTOPOULOU, I. R., PANTOLEONTOS, G., SAKELLAROPOULOS, G.P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008.

SOARES, B. D. **Estudo da produção de dióxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. Dissertação de Mestrado. Uberlândia, MG: UFU, 2007. 383p.

SOARES, O. S. G. P; ÓRFÃO, J. J. M.; PORTELA, D.; VIEIRA, A.; PEREIRA, M. F. R. Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1664-1673, 2006.

STOECKLI, H. F. On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data. **Carbon**, v.28, p. 907-909, 1990.
Technology, v. 2, p. 1-18, 2012.

TEIXEIRA, R. S. S.; PEREIRA, P. M.; LEITÃO, V. S. F. Extraction and application of laccases from shimeji mushrooms (*Pleurotus ostreatus*) residues in decolourisation of reactive dyes and a comparative study using commercial laccase from *Aspergillus oryzae*. **Enzyme Research**. 2010.

UZUN, I., GÜZEL, F. Rate studies on the adsorption of some dyestuffes and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylate (mcm)-chitosan from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.118, p.141-154, 2005.

VAGHELA, S.; JETHVA, A.; MEHTA, B.; DAVE, S.; ADIMURTHI, S.; RAMACHANDRAIAH, G. Laboratory Studies of Electrochemical Treatment of Industrial Azo Dye Effluent. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 8, p. 2848-2855, 2005.

VANHULLE, S.; TROVASLET, M.; LUSCAS, M.; TAGAVHI, S.; VAN DER LELIE, D.; VAN AKEN, B. FORET, M. ONDERWATER, R. C. A.; WESENBERG, D.; AGHATOS, S. N.; SCHENEIDER, Y.; CORBISIER, A. Decolorization, *cytotoxicity*, and *genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater*. **Environmental Science Technology**, n.42, v. 2, p. 584-589, 2008.

VASCONCELOS, C. J. F. **Tratamento de efluentes têxteis com uso de radiação gama**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2011. 73p.

VENKATARAMAN, K. **The Chemistry of Synthetic Dyes**, The Reactive Dyes, New York: Academic Press, v.VII, 1974.

VENKATARAMAN, K. **The Chemistry of Synthetic Dyes**, The Reactive Dyes, New York: Academic Press, v.III, 1970.

VENTURA-CAMARGO, B.C.; MARIN-MORALES, MA. Azo Dyes: Characterization and Toxicity-A Review. **Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)**, v. 2, p. 85-103, 2013.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y-S. Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.* **Dyes and Pigments**, v.76, p. 726-732, 2008a.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW. C. W. K. Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 420-427, 2010.

VUCUROVIC, V. M.; RAZMOVSKI, R. N.; MILJIC, U. D.; PUSKAS, V. S. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1700-1708, 2014.

WANG, Y.; LIN, S.; JUANG, R. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. B (102), p. 291-302, 2013.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 306-314, 2007.

WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M. Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies. **Energy Procedia**, v. 50, p. 862 – 869, 2014.

WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies. **Energy Procedia**, v. 50, p. 862-869, 2014.

WARREN, B. E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. **Physical Review**, v. 59, p. 693, 1941.

WARREN, B. E. X-Ray Diffraction Study of Carbon Black. Journal of Chemical Physics, v. 2, p.551, 1934.

WEBER, W.J. & SMITH, J.M. Simulation and Design Models for Adsorption Processes. **Environmental Science Technology**, v. 21, n.11, p. 1040-1050, 1987.

WIJANNARONG, S.; AROONSRIMORAKOT, S.; THAVIPOKE, P.; KUMSOPA, C.; SANGJAN, S. Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 279-282, 2013.

XIA, C.; JING, Y.; JIA, Y.; MA, J.; YIN, X. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 265, p. 81-87, 2011.

YANG, E.; KIM, M.; PARK, H.; YI, S. Effect of partial replacement of sand with dry oyster shell on the long-term performance of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 758-765, 2010.

YANG, E.; YI, S.; LEEM, Y. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 2175 – 2182, 2005.

YOON, G.; KIM, B.; KIM, B.; HAN, S. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. **Waste Management**, v. 23, p. 825–834, 2003.

ZANONI, M.; CARNEIRO, P. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61-64, 2001.

ZHAO, B.; XIAO, W.; SHANG, Y.; ZHU, H.; HAN, R. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. **Arabian Journal of Chemistry**. In press, 2014.

ZHU, M. X.; LEE, L.; WANG, H. H.; WANG, Z. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 735-741, 2007.

ZOLLIGER, H. Introduction. in: **Color Chemistry: Syntheses, properties, and Applications of organic dyes and pigments**. 3 ed. Wiley-VCH, Switzerland, 2003.