

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA QUÍMICA

THAINÁ LOUISE FILACHOWSKI

**REMOÇÃO DE COR POR ADSORÇÃO EM SERRAGEM DE MADEIRA: ESTUDO
COMPARATIVO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA COLUNA DE LEITO FIXO**

FRANCISCO BELTRÃO

2018

THAINÁ LOUISE FILACHOWSKI

REMOÇÃO DE COR POR ADSORÇÃO EM SERRAGEM DE MADEIRA: ESTUDO COMPARATIVO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA COLUNA DE LEITO FIXO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fernanda Batista de Souza

FRANCISCO BELTRÃO

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Francisco Beltrão
Curso de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

REMOÇÃO DE COR POR ADSORÇÃO EM SERRAGEM DE MADEIRA: ESTUDO COMPARATIVO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA COLUNA DE LEITO FIXO

por

THAINÁ LOUISE FILACHOWSKI

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 14 horas e 30 min., do dia 14 de junho de 2018, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho Aprovado () ou Reprovado ().

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fernanda Batista de Souza

Membro da Banca: Prof^a. Dr^a. Michele Di Domenico

Membro da banca: Prof^a. Dr^a. Silvane Morés

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a meus pais, Antonio Filachowski e Marizete Filachowski, pelas oportunidades que me propiciaram ao longo desses anos de universidade e pelo apoio e ajuda cedida durante a realização deste trabalho.

A meu irmão Daniel Felipe, por todo carinho e pelos conselhos dados.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Fernanda Batista de Souza pela oportunidade e confiança em meu trabalho, além da excelente orientação.

A meus amigos de graduação Ana Carolina, Luiz Augusto e Leonardo, pela amizade e por tornarem esses momentos mais alegres.

À amiga Rafaela pelos incentivos e sustento nos momentos mais difíceis.

À minha colega de graduação e de laboratório Alana pela colaboração durante o desenvolvimento das práticas.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Francisco Beltrão por disponibilizar os recursos e equipamentos necessários para a elaboração do projeto.

E a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para que este trabalho fosse concretizado.

RESUMO

FILACHOWSKI, Thainá L. Remoção de cor por adsorção em serragem de madeira: Estudo comparativo de materiais alternativos para coluna de leito fixo. 2018. 87 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

Em cada estágio da produção de uma indústria têxtil há a geração de resíduos, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos. As etapas de beneficiamento e acabamento exigem uma quantidade expressiva de água, sendo assim, os efluentes líquidos são os principais agentes da geração de impactos causados ao meio ambiente, por parte do ramo têxtil. Em consequência desta adversidade, o tratamento da água residuária se torna indispensável. Fundamentado nestes fatos, o presente trabalho teve como objetivo estudar a eficiência da serragem de madeira como biossorvente na remoção do corante Neolan Preto WA de efluente sintético e analisar a influência do material da coluna de leito fixo na capacidade de adsorção. Testes preliminares foram realizados de forma a encontrar as melhores condições para a execução dos ensaios em batelada e em coluna de leito fixo. Posterior ao tratamento químico com ácido sulfúrico, a serragem foi submetida à cinética e ao equilíbrio de adsorção, com soluções ajustadas ao pH ótimo de adsorção ($\text{pH} = 2$), encontrando o tempo de equilíbrio de 24 horas e a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama de biomassa equivalente a 10,8 mg/g e 10,2 mg/g para a serragem com tratamento e a não modificada, respectivamente. Os ensaios em coluna de leito fixo, utilizando o vidro, o acrílico e o PVC para a construção da coluna, não apresentaram resultados com discrepância significativa, implicando na não interferência do material da coluna na adsorção. Ademais, complementou-se o trabalho com um estudo financeiro da coluna, de modo a se alcançar o melhor custo benefício na montagem da mesma.

Palavras-chave: Efluentes. Tratamento de água residuária. Serragem de madeira. Coluna de leito fixo.

ABSTRACT

FILACHOWSKI, Thainá L. Removal of color by adsorption on sawdust: Comparative study of alternative materials for fixed bed column. 2018. 87 f. Completion of Course Work (Bachelor in Chemical Engineering), Federal University of Technology – Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

At every stage of the production of a textile industry there is generation of waste, whether solid, liquid or gaseous. The processing and finishing stages require an expressive amount of water, therefore, the liquid effluents are the main agents of the generation of impacts caused to the environment by the textile branch. As a result of this adversity, the treatment of wastewater becomes indispensable. Based on these facts, the present work had as objective to study the efficiency of wood sawdust as a biosorbent in the removal of Neolan Black WA of synthetic effluent and to analyze the influence of the material of the fixed bed column on the adsorption capacity. Preliminary tests were performed in order to find the best conditions for the batch and fixed bed tests. After the chemical treatment with sulfuric acid, the sawdust was submitted to kinetics and adsorption equilibrium, with solutions adjusted to the optimum adsorption pH ($\text{pH} = 2$), finding the equilibrium time of 24 hours and the maximum amount of solute adsorbed by biomass equivalent to 10.8 mg/g and 10.2 mg/g for the treated and unmodified sawdust, respectively. The fixed bed column tests, using glass, acrylic and PVC for the construction of the column, did not present results with significant discrepancy, implying in no interference of the column material in the adsorption. In addition, the work was complemented with a financial study of the column, in order to achieve the best cost benefit in assembling the same.

Keywords: Effluents. Treatment of wastewater. Wood sawdust. Fixed bed column.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura do composto Neolan Preto WA..... | 22 |
| Figura 2 – Representação esquemática da adsorção..... | 23 |
| Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção..... | 25 |
| Figura 4 – Coluna de vidro..... | 42 |
| Figura 5 – Coluna de vidro, (a) conexão na parte superior da coluna, (b) parte inferior da coluna..... | 43 |
| Figura 6 – Coluna de acrílico..... | 44 |
| Figura 7 – Coluna de PVC..... | 45 |
| Figura 8 – Distribuição de massa entre as granulometrias da Amostra I..... | 51 |
| Figura 9 – Distribuição de massa entre as granulometrias da Amostra II..... | 51 |
| Figura 10 – Ponto de carga zero para serragem tratada quimicamente..... | 53 |
| Figura 11 – Espectro na região do infravermelho da serragem de madeira, Amostra I..... | 55 |
| Figura 12 – Espectro na região do infravermelho da serragem de madeira, Amostra II..... | 55 |
| Figura 13 – Micrografias da serragem tipo I com tratamento químico através de MEV, (a) Ampliação de 100 vezes, (b) Ampliação de 500 vezes..... | 57 |
| Figura 14 – Micrografias da serragem tipo I com tratamento químico através de MEV, (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 1500 vezes, com medida da largura média dos poros..... | 58 |
| Figura 15 – Micrografias da serragem tipo I com tratamento químico através de MEV, ampliação de 1500 vezes, com medida do comprimento médios dos poros..... | 58 |
| Figura 16 – Micrografias da serragem tipo II com tratamento químico através de MEV, (a) Ampliação de 100 vezes, (b) Ampliação de 500 vezes..... | 59 |

| | |
|---|----|
| Figura 17 – Micrografias da serragem tipo II com tratamento químico através de MEV, (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 1500 vezes, com medida do diâmetro médio dos poros..... | 59 |
| Figura 18 – Média de remoção para os pHs..... | 65 |
| Figura 19 – Quantidade de corante adsorvida em função do tempo..... | 66 |
| Figura 20 – Ajuste ao modelo de pseudo primeira ordem..... | 67 |
| Figura 21 – Ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem..... | 67 |
| Figura 22 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de corante pela serragem tratada quimicamente..... | 69 |
| Figura 23 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de corante pela serragem in natura..... | 70 |
| Figura 24 – Curvas de ruptura para diferentes materiais de coluna..... | 73 |
| Figura 25 – Curvas de ruptura até 60 minutos de experimento..... | 74 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Processos de tratamento de efluentes têxteis..... | 20 |
| Tabela 2 – Modelos cinéticos e uma breve descrição do comportamento adsorptivo característico..... | 29 |
| Tabela 3 – Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 2..... | 47 |
| Tabela 4 – Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 4..... | 48 |
| Tabela 5 – Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 6..... | 48 |
| Tabela 6 – Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 8..... | 49 |
| Tabela 7 – Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 10..... | 49 |
| Tabela 8 – Equações da reta das curvas de calibração de cada valor de pH..... | 50 |
| Tabela 9– Bandas características do espectro de infravermelho para serragem de madeira..... | 56 |
| Tabela 10 – Resultados das análises de BET e BJH para serragem tratada quimicamente..... | 61 |
| Tabela 11 – Dados de remoção de corante da Amostra I..... | 62 |
| Tabela 12 – Dados de remoção de corante da Amostra II..... | 62 |
| Tabela 13 – Parâmetros obtidos no ajuste de cinética para o modelo de pseudo primeira ordem..... | 68 |
| Tabela 14 – Parâmetros obtidos no ajuste de cinética para o modelo de pseudo segunda ordem..... | 68 |
| Tabela 15 – Parâmetros obtidos pelo ajuste da isoterma de adsorção com a serragem tratada quimicamente..... | 71 |

| | |
|---|----|
| Tabela 16 – Parâmetros obtidos pelo ajuste da isoterma de adsorção com a serragem sem tratamento químico..... | 71 |
| Tabela 17 – Porosidade do leito nas colunas de vidro, acrílico e PVC..... | 75 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA | 15 |
| 1.2 JUSTIFICATIVA | 16 |
| 1.3 OBJETIVOS..... | 17 |
| 1.3.1 Objetivo geral | 17 |
| 1.3.2 Objetivos específicos | 18 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 19 |
| 2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS..... | 19 |
| 2.2 CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL | 20 |
| 2.3 ADSORÇÃO | 22 |
| 2.3.1 Fisissorção..... | 24 |
| 2.3.2 Quimissorção | 24 |
| 2.3.3 Isotermas da adsorção | 25 |
| 2.3.3.1 <i>Modelo de Langmuir</i> | 26 |
| 2.3.3.2 <i>Modelo de Freundlich</i> | 28 |
| 2.3.4 Cinética de adsorção | 28 |
| 2.4 BIOSORÇÃO | 30 |
| 2.5 COLUNA DE LEITO FIXO..... | 31 |
| 3 METODOLOGIA | 33 |
| 3.1 SOLUÇÃO DO CORANTE | 33 |
| 3.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO | 33 |
| 3.3 PREPARAÇÃO DO BIOSORVENTE | 34 |
| 3.4 TRATAMENTO QUÍMICO | 35 |
| 3.5 GRAU DE AGITAÇÃO | 36 |
| 3.6 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA | 36 |
| 3.7 INFLUÊNCIA DO pH | 37 |
| 3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO | 38 |
| 3.9 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE..... | 38 |
| 3.9.1 Ponto de carga zero..... | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 3.9.2 Espectros de infravermelho e Microscopia de varredura..... | 39 |
| 3.9.3 Determinação da área superficial, área de poros e volume de poros..... | 40 |
| 3.10 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO | 40 |
| 3.11 COLUNA DE ADSORÇÃO..... | 41 |
| 3.11.1 Coluna de vidro..... | 42 |
| 3.11.2 Coluna de acrílico..... | 44 |
| 3.11.3 Coluna de pvc..... | 45 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 47 |
| 4.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO | 47 |
| 4.2 PENEIRAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE MASSA | 50 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE..... | 52 |
| 4.3.1 Ponto de carga zero..... | 52 |
| 4.3.2 Espectros de infravermelho | 54 |
| 4.3.3 Microscopia de varredura..... | 57 |
| 4.3.4 Análise fisissorção de N ₂ | 60 |
| 4.4 TESTES DE INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA..... | 61 |
| 4.5 TESTES DE INFLUÊNCIA DO pH..... | 64 |
| 4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO | 65 |
| 4.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO..... | 69 |
| 4.8 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO..... | 72 |
| 4.8.1 Estudo financeiro | 75 |
| 5 CONCLUSÃO | 77 |
| REFERÊNCIAS | 79 |

1 INTRODUÇÃO

A busca pela sustentabilidade e pela minimização dos impactos causados pelas ações antrópicas, vem sendo uma área de grande importância nos últimos anos. Problemas ambientais decorrentes das indústrias ganham cada vez mais enfoque e promovem o desenvolvimento de novos métodos capazes de abrandar tais problemas. Dentre essas adversidades, efluentes industriais têm uma grande participação na deterioração da fauna e da flora, além de trazer prejuízos ao próprio homem (GARCIA, 2014). E, por essa razão, o tratamento dos resíduos passa a ter importância não apenas nas políticas ambientais, mas também sociais (MARAGNO, 2005).

Dentre os diversos tipos de indústria, a têxtil se encontra entre as que mais geram efluentes líquidos. Essa tipologia de indústria possui em cada etapa de produção, aspectos que interferem no meio ambiente, podendo-se citar a geração de resíduos líquidos, sólidos e emissões atmosféricas, além de exigir um grande volume de água para as etapas de beneficiamento e acabamento. Todavia, os efluentes líquidos são os principais agentes da geração de impactos causados ao meio ambiente. Estima-se que, de todo volume de água consumido para a produção de um quilo de tecido, 12% é referente às perdas por evaporação, enquanto que 88% é responsável pelo descarte na forma de efluente líquido (LEÃO, 2002).

Em sua composição, diversos produtos químicos podem ser encontrados caso o efluente não seja tratado corretamente. Por esse motivo, o tratamento de efluentes deve estar de acordo com os padrões da legislação que estabelece as condições do lançamento de efluentes. Segundo a resolução nº 430 (BRASIL, 2011), como previsto na seção II, artigo 16 “os efluentes somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo”.

Caso as condições estabelecidas não sejam cumpridas, propriedades como pH, temperatura e oxigênio dissolvido, podem comprometer a qualidade do corpo receptor.

Além desses fatores, as substâncias como materiais orgânicos, sólidos suspensos e corantes, presentes na composição do efluente, também podem causar alterações (SILVA, 2015). A presença do corante, pode acarretar em consequências tanto para o curso d'água, trazendo complicações para a vida aquática devido à sua composição química e a obstrução da passagem de luz, como para as pessoas que entram em contato com a mesma, desencadeando doenças ou irritações de pele. Estima-se que 700.000 toneladas de corantes sejam utilizadas anualmente (BURKINSHAW; SALIHU, 2013) e destas, 10% ainda são descartadas sem tratamento prévio (MOKRI et. al, 2015).

Existe uma variedade de alternativas viáveis para o tratamento de efluentes, que devem ser avaliadas para cada caso e cada processo de produção da indústria têxtil. A adsorção é reconhecida por ser efetiva neste procedimento (GOSHADROU; MOHEB, 2011), e tem sido utilizada em larga escala para estudos voltados à este âmbito. Processos em batelada são muito utilizados para análises de pequeno volume, por conseguinte, se tornam inconvenientes em escala industrial, devido à alta vazão de efluentes na indústria têxtil. Em vista disto, procura-se fazer o estudo de tratamento de águas residuais em colunas de leito fixo, para a obtenção de dados mais satisfatórios e reais.

A efetividade da adsorção ainda depende de outro elemento, o material adsorvente utilizado, devendo ser este de baixo custo, acessível e possuir alta capacidade de regeneração (ROUT; DASH; BHUNIA, 2014). Observa-se na literatura que há o constante emprego de adsorventes alternativos na remoção de corantes de efluentes, com intuito de avaliar o potencial de aproveitamento dos mesmos. A biossorção surge como uma opção versátil, mais sustentável e econômica, através do uso de biomassa vegetal e, até mesmo, resíduos agroindustriais.

Pouco se sabe, entretanto, se o material utilizado para a construção da coluna de leito fixo pode ou não vir a afetar a efetividade do processo. Cada material possui suas próprias características, sejam elas físicas, químicas, térmicas ou mecânicas, e estas podem ser de extrema importância na escolha do material para a construção do equipamento. Muitos aspectos podem influenciar nos resultados obtidos, por isso busca-se um material que tenha uma boa durabilidade e resistência, baixa absorção d'água,

baixa deformação à mudanças de temperatura, resistência à água e às outras substâncias presentes no efluente, além de ser viável no quesito financeiro.

Dentro deste contexto, o presente trabalho propõe uma análise inovadora, sobre diferentes materiais utilizados para colunas de leito fixo, avaliando o potencial de cada material no processo de adsorção e trazendo informações relativas à viabilidade do uso de cada um. Agregado a isto, é estudada a capacidade de biossorção de serragem de madeira, com o intuito de remover corantes de efluentes da indústria têxtil.

1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Através de uma pesquisa rebuscada, observa-se a falta de informações sobre materiais utilizados para as colunas de leito fixo. Trabalhos e artigos embasados nesse processo (adsorção) realizam uma investigação referente a capacidade de adsorção do biossorvente, entretanto não fazem um vínculo entre a eficácia do processo com o material da coluna. Conquanto, deve-se levar em consideração a possibilidade de que cada material possui características que podem exercer influências na remoção de corantes em águas residuais. É importante, portanto, atrelar a escolha do melhor material para a coluna com o melhor adsorvente para o efluente em questão.

Entre adsorventes tradicionalmente utilizados estão o carvão ativado, a alumina, sílica gel e zeólitas. A característica porosa de cada um define seu bom desempenho, no processo de adsorção. Contudo, o uso industrial se torna relativamente caro, pois envolve alto custo operacional e necessita de grande quantidade do produto, o que inviabiliza a aplicação neste cenário (MOREIRA, 2010). É defronte a estes fatos que se torna imprescindível a busca por materiais mais econômicos e de mesma eficiência ou eficiência superior.

Para cada mistura, geralmente é possível encontrar um adsorvente para a qual a separação por adsorção possa ser o método mais econômico. Todavia, este

processo, para ser utilizado em escala comercial, requer um adsorvente cujo custo seja acessível quando utilizado em grandes quantidades (RUTHVEN, 1994).

O descarte de resíduos agrícolas tornou-se cada vez mais preocupante, pois alguns destes resíduos comumente não são utilizados, sendo assim descartados (SHUKLA et. al, 2002). De forma a evitar este desperdício prescindível, passou-se a fazer o uso destas substâncias de forma alternativa, sendo também possível, seu uso para a minimização de outro problema enfrentado no âmbito industrial, o tratamento de efluentes. Dentre os principais resíduos agroindustriais, a serragem de madeira é um dos mais atraentes para a remoção de poluentes em águas residuárias, seja para sais, metais pesados, corantes ou outras substâncias (SHUKLA et. al, 2002). Consequentemente, a confluência de ambas as partes, permite a redução dos impactos causados pelos resíduos industriais e a otimização do tratamento de efluentes, que se torna cada vez mais crucial.

1.2 JUSTIFICATIVA

A adsorção é um dos processos mais efetivos e avançados, utilizado pelas indústrias para reduzir poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes (YAGUB, 2014) e, por isso existe uma constante busca por novos métodos que possam propiciar uma potencialização deste procedimento. Propriedades como pressão e temperatura influenciam no processo batelada, porém, existem outras variáveis que, também, podem intervir nele. Por conseguinte, todos aspectos relacionados à construção e operação da coluna devem ser avaliados e estudados de forma a alcançar um maior desempenho.

Dentro desta avaliação, a escolha do adsorvente, que irá assegurar a eficiência, é o ponto de maior interesse nas pesquisas. Todavia, a falta de informação referente ao material utilizado para a coluna de leito fixo, torna necessário um estudo pormenorizado sobre as consequências de sua utilização. Alguns pontos a serem observados incluem a

resistência do produto à água e às substâncias presentes nos resíduos e à absorção de água do mesmo, de forma a averiguar se os possíveis efeitos sobre o processo são positivos ou negativos.

Como consequência dessa lacuna, sobre o assunto, na literatura, pouco se sabe quais serão os resultados obtidos através da aplicação de diferentes materiais. Espera-se, entretanto, provar que as propriedades presentes em cada material influenciam no processo de adsorção e, em decorrência disso, aprimorar esta metodologia tanto em escala laboratorial como industrial.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo deste presente trabalho é realizar o estudo da aplicação de vidro, PVC e acrílico na construção de colunas de leito fixo aplicadas no processo de adsorção, utilizando serragem de madeira como adsorvente e o corante neolan preto WA como adsorvato.

1.3.2 Objetivos específicos

De forma a atingir o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- i. Preparar a biomassa de serragem de madeira;
- ii. Realizar ensaios de biossorção em batelada e em coluna de leito fixo;
- iii. Avaliar a influência de variáveis como pH da solução e concentração inicial do corante;
- iv. Determinar as condições ótimas de pH e tamanho de partícula para o processo de adsorção;
- v. Avaliar a influência de cada material utilizado para a construção da coluna de leito fixo, no processo de adsorção;
- vi. Fazer um estudo cinético da adsorção do corante;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A cadeia do processo produtivo de uma indústria têxtil, composta por fiação, tecelagem, beneficiamento e confecção, possui em todo seu decorrer a geração de impactos e de efluentes de propriedades complexas, que justifica a busca por métodos que minimizem tais complicações. Resíduos sólidos, são gerados em quantidades significativas, sendo esta geração diretamente proporcional ao consumo de matéria-prima (TONIOLLO, ZANCAN, WÜST, 2015). Além destes, a geração de efluentes líquidos é também preocupante. A carga poluidora dos efluentes líquidos se divide em seis classificações: sólidos sedimentáveis, metais pesados, hidrocarbonetos, compostos orgânicos halogenados, detergentes e agentes tensoativos, e cor, temperatura e pH (STRÖHER, 2010).

Frente à rigorosidade da legislação e à complexidade dos efluentes, o desenvolvimento de novas tecnologias para a otimização deste tratamento tem sido cada vez mais incentivado (FURLAN, 2008).

Os tratamentos podem ser divididos em primários, secundários, terciários e avançados (BELTRAME, 2010). Ainda de acordo com o autor, os tratamentos primário e secundário objetivam a remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e nutrientes; o terciário que contempla processos físicos e químicos, empregando, comumente o carvão ativado (adsorção); e avançado que envolve tecnologias mais avançadas com maior custo para sua utilização.

Coagulação, floculação, osmose reversa, cloração e adsorção são alguns dos métodos utilizados. Todavia, dentre estes, a adsorção tem se mostrado superior no tratamento de efluentes líquidos da indústria têxtil, devido suas características de flexibilidade, baixo custo e simplicidade de projeto (FURLAN, 2008).

A tabela 1 apresenta as quatro divisões dos processos de tratamento:

Tabela 1. Processos de tratamento de efluentes têxteis

| Tratamento | Tipo de processo | Operação Unitária |
|-------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Primário | Físico | Equalização |
| | | Gradeamento |
| | | Clarificação/sedimentação |
| | Químico | Flotação |
| | | Neutralização |
| Secundário | Biológico | Coagulação/sedimentação |
| | | Lodos ativados |
| | | Filtros biológicos |
| | Físico/Químico | Lagoas de estabilização |
| | | Carvão Ativado |
| Terciário | Químico | Coagulação/precipitação |
| | | Ozonização |
| | Físico | Cloração |
| | | Clarificação (carvão ativado) |
| Avançado | Físico | Ultrafiltração |
| | | Osmose reversa |
| | | Evaporação |

(Fonte: Adaptado de IKENO, 2013).

2.2 CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

O tingimento no processo industrial têxtil é uma das variáveis mais importantes nesta área e em virtude desta demanda, aproximadamente 10 mil diferentes corantes

são produzidos anualmente (AHMAD, RAHMAN, 2011) e são amplamente utilizados na fabricação de tecidos. Entretanto, apesar de serem um dos fatores mais relevantes neste âmbito, são caracterizados por serem um dos principais problemas desta indústria, devido sua estrutura química, que propicia a alta solubilidade em água e uma baixa degradabilidade (PEIXOTO, MARINHO, RODRIGUES, 2013).

A alta toxicidade e a visibilidade, até mesmo em concentrações pequenas, torna necessária a remoção dos corantes ou a substituição dos mesmos por produtos biodegradáveis (TONIOLLO, ZANCAN, WÜST, 2015). O procedimento mais utilizado é a remoção através da adsorção do corante, onde ele fica retido na superfície de um adsorvente.

Corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química ou de acordo com as aplicações e propriedades. Entre eles, podem ser citados os corantes ácidos, básicos, azoicos ou naftóis, corantes de cuba, reativos, diretos, etc.

Os corantes mais utilizados na indústria têxtil são os reativos, pois apresentam baixo grau de fixação às fibras e se combinam quimicamente com a celulose. Os corantes diretos também são amplamente usados por serem de baixo custo e fácil aplicação. E outra classe, dentre as diversas, de corantes, que vem sendo empregada cada vez mais, são os básicos, devido ao alto valor tintorial (FERNANDES et al., 2010).

Corantes reativos, apesar de terem muitas vantagens como o baixo consumo de energia, baixo custo, simples técnicas de aplicação, e serem os mais aplicados industrialmente, têm a desvantagem de serem carcinogêneos e tóxicos ao organismo. Ademais, são altamente solúveis em água devido as moléculas poliaromáticas, o que implica na dificuldade de fazer sua adsorção em sólidos (PEIXOTO, MARINHO, RODRIGUES, 2013).

O corante a ser tratado neste trabalho é denominado Neolan Preto WA (Acid Black 52), sendo parte dos corantes ácidos. Sua fórmula estrutural está representada pela Figura 1.

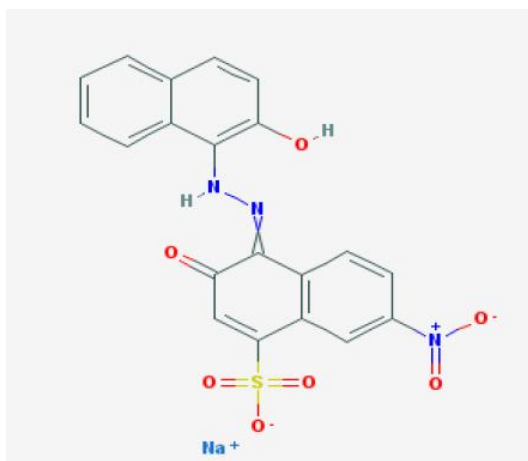


Figura 1. Estrutura do composto Neolan Preto Wa

(Fonte: LEON, 2015).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de massa que promove o contato entre substâncias para a separação de misturas. A substância a ser separada, encontrada no estado líquido ou gasoso, é o adsorvato, e a substância sólida, cuja superfície onde o adsorvato ficará retido, é o adsorvente. Desta forma, como o adsorvato adere-se sobre a superfície externa do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a adsorção. Assim sendo, a adsorção é muito utilizada para explorar a habilidade de certos sólidos em concentrar substâncias específicas de soluções aquosas (STÖHER, 2010). Por conseguinte, os adsorventes mais utilizados são sólidos porosos (RUTHVEN, 1984).

Durante este processo, moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Entretanto, estas forças atrativas são mais complexas em sistemas que envolvem sólido e líquidos que em sistemas sólido/gás (ORSOLETTA,

2013). A efetividade do processo depende não somente destas forças, mas também de outros fatores como, temperatura, pH, pressão, área superficial, porosidade do adsorvente e as polaridades, tanto do adsorvente como do adsorvato, que devem ser próximas.

O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas (SCHIMMEL, 2008), que são representadas esquematicamente pela Figura 2:

- Difusão das moléculas de corante em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);
- Adsorção nos sítios da superfície externa;
- Difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção (poros);
- Adsorção das moléculas nos sítios ativos disponíveis na superfície interna.

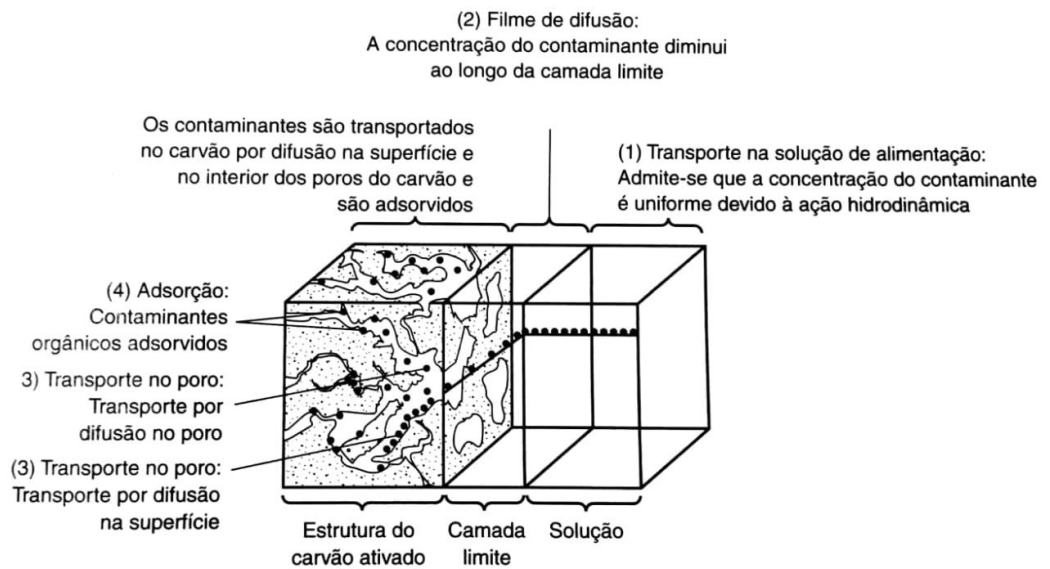


Figura 2. Representação esquemática da adsorção

(Fonte: Metcalf, Eddy; 2015).

A adsorção pode ser classificada, de acordo com a intensidade das forças de ligação entre o adsorvente e o adsorvato, em fisissorção e quimissorção.

2.3.1 Fisissorção

A fisissorção é caracterizada por não apresentar ligações químicas. Ocorre quando a intensidade das forças entre as moléculas do fluido é menor do que a intensidade das forças intermoleculares entre o sólido e o fluido. Desta forma, as moléculas do fluido aderem-se à superfície do adsorvente sólido, pois as forças aprisionam as moléculas do soluto, e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (ORSOLETTA, 2013). Este processo pode ser revertido, controlando-se temperatura e pressão, de forma a reutilizar o adsorvente, e ocorre em múltiplas camadas.

A diminuição da energia livre superficial do sistema e do número de graus de liberdade, implicam em uma energia livre de Gibbs (ΔG) e uma variação de entropia (ΔS) menor que zero (SCHIMMEL, 2008), fazendo com que durante este processo haja a liberação de energia e que ele seja espontâneo.

2.3.2 Quimissorção

Ao contrário da fisissorção, a quimissorção é caracterizada pela presença de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, e ocorre em apenas uma camada. A reação ocorre devido ao rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido (FURLAN, 2008). A quimissorção é irreversível e, a variação positiva de entalpia (SCHIMMEL, 2008), implica em um processo endotérmico. Desta forma, ao aumentar-se a temperatura a adsorção será mais efetiva.

2.3.3 Isotermas da adsorção

Levando em consideração que existem muitas variáveis que podem influenciar no processo de adsorção, como pH, temperatura e características do adsorvente e adsorvato, é de extrema importância a realização de uma análise do desempenho deste processo, de forma a se obter informações sobre o equilíbrio de adsorção. Em sistemas de tratamento de efluentes por adsorção, em colunas de leito fixo ou sistemas batelada, a análise é feita a partir do desempenho do adsorvente na remoção do contaminante de interesse (SCHIMMEL, 2008).

As isotermas de adsorção são a maneira mais conveniente de se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico, fornecendo informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá o corante e se a purificação desejada será obtida (FURLAN, 2008).

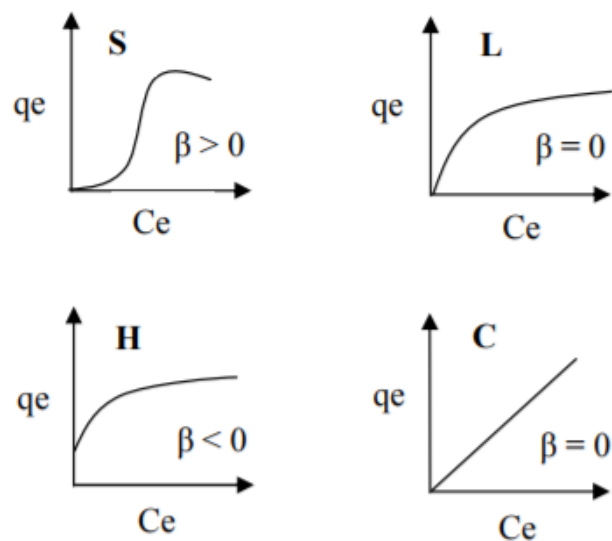


Figura 3. Classificação das isotermas de adsorção

(Fonte: GILES et al., 1960).

Giles et al. (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), e estão apresentadas na Figura 3.

Através de uma análise das quatro classificações é possível observar que na isoterma tipo S a concentração de equilíbrio em solução (C_e) é dependente da quantidade de material retido (q_e), indicando que a adsorção será mais efetiva na presença de um maior número de moléculas adsorvidas.

No caso da isoterma tipo L, a adsorção alcança um platô, mesmo após o aumento da concentração de equilíbrio, demonstrando que os sítios de adsorção já não estão mais livres. A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido (FURLAN, 2008).

A última isoterma, tipo C, mostra uma dependência linear da adsorção com a concentração de equilíbrio da solução.

2.3.3.1 Modelo de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir é um dos mais utilizados para a obtenção das condições de equilíbrio de adsorção. Sua principal hipótese é a de que os sítios de adsorção são distribuídos de forma homogênea na superfície do adsorvente. Isto é, a adsorção é constante e ocorre em sítios específicos sem interação com as moléculas do soluto (DIAS et al., 2001).

De acordo com Furlan (2008), considera-se implicitamente que:

- O sistema é ideal;
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Apesar de muitas das hipóteses consideradas pela isoterma de Langmuir, em especial a distribuição homogênea de sítios, não serem válidas para alguns adsorventes, ela se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas (SCHIMMEL, 2008).

A isoterma pode ser expressa pela Equação 1:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde:

K_L = constante do modelo de Langmuir (L/mg);

q_m = adsorção máxima de soluto por grama de adsorvente (mg/g);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

2.3.3.2 Modelo de Freundlich

Segundo Cunha (2014) a isoterma de Freundlich, representada pela Equação 2, considera a adsorção em multicamadas e geralmente é empregada em sistemas heterogêneos. A grande particularidade desta isoterma recai sobre a hipótese de não considerar a saturação dos sítios de adsorção. Sendo assim, o modelo permite a existência de uma cobertura infinita (CUNHA, 2014), uma vez que se a concentração de equilíbrio tende ao infinito a adsorção também tem a mesma tendência.

Devido à restrição do modelo, a isoterma deve ser utilizada somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros, contudo ela possui um bom ajuste aos dados experimentais de diversos adsorventes (SCHIMMEL, 2008).

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

C_e = concentração da solução no equilíbrio (mg/L);

K_F = constante de adsorção de Freundlich (L/g);

n = constante relacionada a declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio.

2.3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção permite descrever a velocidade com qual o corante é adsorvido pelo adsorvente, investigando quais os aspectos e fatores que influenciam

durante o processo. Essa cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade com que ocorre a adsorção (SCHIMMEL, 2008).

Cada uma das etapas do mecanismo da adsorção, já mencionadas anteriormente, podem ser afetadas por diversos fatores, sendo a primeira etapa (difusão na superfície externa) afetada pela concentração do corante e pela agitação (SUN; XIANGJING, 1997), enquanto a segunda etapa (adsorção na superfície externa) é dependente da natureza das moléculas do corante e a terceira (difusão para o interior do sólido) é geralmente considerada a determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SCHIMMEL, 2008).

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados de forma a descrever a velocidade do processo, cada qual representado por uma equação matemática que descreve este perfil. Alguns destes, estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2. Modelos cinéticos e uma breve descrição do comportamento adsorptivo característico

| Modelos | Pseudo-primeira ordem | Pseudo-segunda ordem |
|-----------------|---|---|
| Equação | $\log(q_{\max} - q_t) = \log q_{\max,calc} - \frac{k_1}{2,303} t$ | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\max,calc}^2} + \frac{1}{q_{\max,calc}} t$ |
| Características | Adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente | Adsorbato ocupa adsorvente por dois sítios ativos. |

(Fonte: ZEFERINO; FREITAS, 2013, alterada).

Onde:

k_1 = constante de adsorção do modelo cinético de pseudo primeira ordem em (min⁻¹);

k_2 = constante de adsorção do modelo pseudo segunda ordem em (min.g/mg);

q_{max} = quantidade teórica de soluto adsorvida no equilíbrio em (mg/g);

q_t = quantidade adsorvida de soluto no tempo t em (mg/g);

$q_{max,calc}$ = quantidade calculada de soluto adsorvido em (mg/g);

t = tempo de adsorção (min).

2.4 BIOSSORÇÃO

Existem vários métodos de tratamento relatados para a remoção de corantes de efluentes e essas tecnologias podem ser divididas em três categorias: métodos biológicos, métodos químicos e métodos físicos (ADEGOKE; BELLO, 2015). Entretanto, devido ao aumento da rigorosidade da legislação frente ao tratamento de efluentes e ao alto custo dos tratamentos convencionais, novos métodos têm sido estudados de forma a otimizar a remoção de corantes têxteis de águas residuais.

A biossorção vem sendo, portanto, cada vez mais procurada como uma potencial substituta para os métodos convencionais. O baixo custo, combinado com um bom desempenho, torna um grande atrativo este processo, que se baseia na utilização de biomassa microbiana e biomassa seca residual de agroindústria, para a remoção de íons metálicos e de corantes da indústria têxtil (ORSOLETTA, 2013).

Existe uma vasta gama de materiais que podem ser utilizados para esta finalidade, desde casca de frutas à produtos agrícolas e até mesmo resíduos industriais. A serragem de madeira, por exemplo, é um resíduo sólido, gerado na indústria madeireira, que não tem uso rentável e pode causar problemas ambientais quando disposta inadequadamente (COUTO et. al, 2012). Produtos como a serragem estão disponíveis em grandes quantidades e são recursos abundantes que têm pouco valor econômico (ADEGOKE; BELLO, 2015). Tais aspectos, possibilitam o uso da serragem como

biossorvente, e sua capacidade de adsorção de corantes já vem sendo estudada por muitos autores, que comprovam sua efetividade no tratamento de resíduos.

2.5 COLUNA DE LEITO FIXO

Os materiais escolhidos para as colunas no desenvolvimento do trabalho possuem características específicas e fatores que podem influenciar no procedimento de remoção de corante do efluente. A estrutura química e física do acrílico, vidro e PVC os tornam distintos um dos outros e podem ter diferentes influências sobre o processo.

O vidro é uma substância transparente, inorgânica e homogênea, muito utilizada em colunas de leito fixo. A grande diferença para os outros materiais citados é por não ser poroso nem absorvente. Já o acrílico, ao contrário do vidro, é absorvente, porém tem menor resistência à tração e menos rigidez que o vidro (BELMETAL, 2017).

Uma das grandes características do PVC é a sua porosidade (SILVA; GÓIS, 2013). O policloreto de vinila é resistente à maioria dos reagentes químicos e é um dos polímeros mais utilizados mundialmente, já que a presença do cloro o torna um dos termoplásticos mais versáteis (WANG, 992906-1). Outra importante propriedade é sua impermeabilidade à gases e líquidos.

Uma vez que ainda não há trabalhos na literatura relatando e comprovando a desigualdade do uso destes materiais, o estudo comparativo para esta finalidade se torna essencial, pois estes fatores dão indícios de que cada um pode gerar rendimentos diferentes no processo de adsorção. Todavia, a análise para a escolha do melhor material deve ser feita levando em consideração não apenas as propriedades já citadas, como também o custo dos mesmos. O PVC tem a vantagem de um custo mais acessível, entretanto sua alta porosidade (quando comparada a dos outros materiais) pode se tornar

um ponto negativo, da mesma forma que o acrílico, mesmo sendo o mais caro dos três materiais, pode ter um rendimento mais alto.

3 METODOLOGIA

Para a total compreensão da metodologia a ser aplicada durante o desenvolvimento do presente trabalho, este capítulo foi dividido em itens, englobando desde a coleta do material adsorvente até o tratamento dos dados experimentais.

3.1 SOLUÇÃO DO CORANTE

Uma solução estoque do corante Neolan Preto WA foi preparada, com concentração de 1000 mg/L e utilizada para posteriores diluições nos testes em batelada.

3.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para a realização desta etapa, foram escolhidos cinco valores de pHs distintos para o estudo, sendo eles 2, 4, 6, 8 e 10. Para cada potencial hidrogeniônico, oito diluições foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL, a partir da solução estoque do corante, variando entre 2 mg/L a 40 mg/L, e, subsequentemente, tiveram sua acidez e basicidade ajustadas.

De forma a se obter o comprimento de onda de maior absorbância da radiação, para os potenciais escolhidos, cinco soluções de 30 mg/L foram preparadas e ajustadas aos pHs. Cada solução passou, então, pela varredura em Espectrofotômetro UV-VIS

Aquamate Thermo Electron Corporation, entre os comprimentos de 190 nm e 1000 nm, com o auxílio de uma cubeta de quartzo, gerando o espectro de absorção.

Possuindo os resultados referentes aos comprimentos de onda, foram obtidos, novamente através do mesmo espectrofotômetro, os valores das absorbâncias de cada diluição. Tais valores foram plotados em um gráfico de Concentração versus Absorbância, que pode ser observado adiante no tópico 4.1.

3.3 PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

De forma a se obterem resultados mais satisfatórios, dois tipos de serragem de madeira foram coletados, ambos obtidos em uma serraria no município de Pato Branco. Os dois tipos são constituídos pelas mesmas espécies de madeira, entretanto sendo obtidos de equipamentos diferentes, o que propiciou a cada uma granulometrias e características dissemelhantes. No decorrer deste trabalho estas amostras serão denominadas de Amostra I e Amostra II.

Ambas foram sujeitas a secagem em Estufa De Leo a 60°C por 24 horas, de forma a retirar toda a umidade presente nas amostras e alcançar uma massa constante. Posteriormente, foram trituradas, peneiradas e armazenadas separadamente, de acordo com o tamanho de partícula. Dados de peneiramento são apresentados no capítulo 4 em formato de tabela, fornecendo valores de abertura de malha e massa obtida para cada granulometria.

3.4 TRATAMENTO QUÍMICO

O tratamento químico é uma técnica opcional no processo de adsorção. Todavia, justificou-se este procedimento através da literatura, uma vez que a grande maioria dos trabalhos estudados e utilizados como base, que empregaram a serragem para remoção de corantes, submeteram o bioissorvente ao tratamento químico, como foi o caso de Khattri e Singh (1999) que trataram a serragem com ácido clorídrico.

Através desta metodologia é possível obter-se melhores resultados no tratamento de resíduos. O desígnio deste procedimento é causar uma modificação na superfície do bioissorvente, de forma a maximizar a capacidade de adsorção do mesmo, através da adição de sítios ativos na partícula sólida. Além dos benefícios já citados, o tratamento aumenta a disponibilidade de celulose e lignina na superfície da serragem, levando a uma maior interação com a água, devido a presença de pontes de hidrogênio com grupos OH dos compostos (SAATKAMP,2016). Para tanto, pode-se utilizar diversas substâncias como anidrido succínico, ácido cítrico e formaldeído. Para este trabalho optou-se realizar o tratamento com ácido sulfúrico.

Uma solução de ácido foi então preparada com uma molaridade equivalente à 0,5 mol/L e a concentração de biomassa trabalhada foi de 25 g/L. Subseqüentemente, 5 gramas do adsorvente de cada tamanho de partícula foram pesadas e, separadamente, colocadas na solução de ácido sulfúrico, na proporção já exposta anteriormente.

A agitação das soluções foi realizada em agitador mecânico com velocidade de 200 rpm por 3 horas. Após, a serragem foi filtrada, lavada com água destilada até atingir pH próximo a 4 e, ulteriormente seca em Estufa De Leo a 60°C por um dia.

3.5 GRAU DE AGITAÇÃO

Em diversas análises realizadas neste trabalho foi fundamental o uso de equipamentos para a agitação das amostras, como *shakers*, banhos metabólicos ou agitadores mecânicos. Foi necessário, portanto, fazer a escolha de um grau agitação que propicia-se o desenvolvimento dos experimentos.

A velocidade de agitação, assim como pH, temperatura e outros parâmetros, apresenta uma interferência significativa no processo de adsorção, uma vez que atua na determinação da etapa limitante do mecanismo. A movimentação do fluido está altamente ligada com a oscilação do equipamento, desta forma, ao se trabalhar com velocidades baixas, ocorre a formação de um filme espesso de fluido em torno das partículas, já nos casos de velocidades mais altas essa espessura de fluido tende a diminuir.

À vista disso, quando há a criação de uma camada mais espessa de fluido, a difusão na superfície externa do sólido parece limitar a adsorção, enquanto a difusão nos poros é a etapa limitante para velocidades mais altas (KHATTRI; SINGH, 2009). Assim sendo, os autores ainda expressam que velocidades entre 150 e 300 rpm seriam as mais eficientes, pois o equilíbrio permanece inalterado, enquanto em agitações mais baixas não atinge uma estabilidade. Desta forma, todos os procedimentos neste trabalho, foram realizados com velocidades entre 150 rpm a 200 rpm.

3.6 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Os testes de granulometria foram inicialmente feitos com uma concentração de biossorvente de 5 g/L. Em duplicata, os erlenmeyers contendo 0,25 g de serragem de cada granulometria e 50 mL de uma solução de 200 mg/L do corante, foram agitados em

um shaker (L5 Logen incubatin shaker 4600) por 24 horas, a 200 rpm. Ressalva-se que o pH não foi ajustado, portanto, trabalhou-se com o pH da solução, girando em torno de 6 e, de acordo com as curvas de calibração obtidas (expostas nos resultados), o comprimento de onda utilizado para analisar a absorvância foi de 567,5 nm.

A concentração utilizada, no entanto, não obteve resultados adequados para a análise da granulometria. O percentual de remoção variou entre 16 a 19% para as granulometrias da Amostra I e de 12 a 15% para a Amostra II e, tendo em vista a pequena discrepância do desvio padrão dos dados em duplicata, não foi possível examinar de forma factual qual tamanho adsorveu uma maior quantidade de corante.

À vista disso, foram conduzidos novos testes, alterando-se os valores referentes à massa de serragem e concentração da solução. Para o ensaio, dobrou-se a massa do bioissorvente (nova concentração de biomassa de 10 g/L) e fez-se uma solução de 100 mg/L de corante. O mesmo procedimento de agitação foi realizado e, antes da leitura da absorvância em espectrofotômetro, a solução foi centrifugada, em uma Centrífuga Excelsa II modelo 206 BL, para que os sólidos se separassem do líquido.

3.7 INFLUÊNCIA DO pH

As concentrações da solução e as massas de bioissorvente utilizadas para fazer a análise de pH foram as mesmas do teste efetivo de granulometria: 100 mg/L da solução de corante e 10 g/L de serragem. Nesta análise, entretanto, manteve-se constante a granulometria de máxima capacidade de adsorção e ajustou-se o pH de cada erlenmeyer para 2, 4, 6, 8 e 10. Manteve-se tais amostras em agitação de 200 rpm por 24 horas e, ao final deste tempo as amostras foram centrifugadas para que o sobrenadante fosse separado e tivesse sua absorvância validada em espectrofotômetro. Esta etapa foi

conduzida nos mesmos equipamentos utilizados anteriormente (shaker, centrífuga e espectrofotômetro).

3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético de adsorção foi realizado, em duplicata, com a concentração de 10 g/L de serragem, e foi feita uma diluição da solução estoque de corante para 200 mg/L. Todas as soluções tiveram sua acidez ajustadas para o pH de adsorção máxima (pH = 2). O tempo de contato entre a biomassa e a solução variou de 15 min a 28 horas, de forma a encontrar o tempo de equilíbrio.

A metodologia de decantação de sólidos e posterior análise de luz absorvida pelas amostras, também foi realizada. Entretanto, foram alterados os parâmetros de velocidade de agitação e temperatura. Para esta etapa a agitação utilizada foi de 180 rpm, com temperatura controlada a 27°C, em um shaker de bancada NT 712 Nova Tecnica.

3.9 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A caracterização do bioissorvente foi realizada através de cinco metodologias, abrangendo o ponto de carga zero, determinação dos grupos funcionais do material pela técnica de FTIR, área superficial específica, volume e área de poros pela técnica de adsorção de BET e BJH e microscopia eletrônica de varredura.

3.9.1 Ponto de carga zero

O procedimento para determinação de ponto de carga zero de uma amostra sólida tem como finalidade identificar o valor de pH no qual a adsorção de íons H^+ e OH^- é igual, ou seja, onde a carga de superfície é zero devido a equivalência de cargas negativas e positivas.

Para esta determinação foi necessária a preparação de quatro soluções distintas, sendo elas: NaCl 0,1 mol/L; NaCl 0,01 mol/L; NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L. Em dez recipientes foram depositados 50 mL da solução de sal 0,1 N e, em mais dez frascos, 50 mL da solução de cloreto de sódio mais diluída. Cada solução teve sua acidez e basicidade ajustadas, com o uso das solução de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, de forma a se obterem os seguintes pHs: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11.

Após o ajuste, foram adicionados 0,1 g de serragem em cada frasco e dispostos em um shaker sobre agitação de 150 rpm durante um dia. Após a agitação, foram submetidos a filtração e tiveram o pH de equilíbrio determinado.

3.9.2 Espectros de infravermelho e Microscopia de varredura

A técnica FTIR (Espectroscopias de infravermelhos) é muito utilizada quando almeja-se o conhecimento dos grupos funcionais ancorados à superfície do material, permitindo uma visão mais aprofundada sobre as características adsorptivas do biossorvente. Analogamente, a técnica MEV fornece informações sobre a estrutura microscópica, composição e características da superfície da partícula sólida. Ambas as análises foram realizadas pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Pato Branco. As amostras foram secas a 100°C para remoção de umidade.

Para obtenção dos espectros de FTIR, preparou-se uma pastilha homogênea com as amostras de serragem e brometo de potássio de padrão espectroscópico. As amostras foram então inseridas no equipamento PerkinElmer Frontier, o qual realizou a varredura de 400 a 4000 cm^{-1} .

As amostras de serragem foram inseridas no equipamento HITACHI TM3000, para obtenção das micrografias com ampliação de 100 a 1500 vezes.

3.9.3 Determinação da área superficial, área de poros e volume de poros

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (BET/BJH) determinam a área superficial específica, o volume dos poros e o tamanho do mesmos da partícula sólida de biossorvente. As duas técnicas foram realizadas pela Universidade Federal do Paraná – UFPR, setor Palotina.

3.10 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Como já mencionado no tópico 3.4, o tratamento químico foi justificado através da literatura, em virtude da modificação causada na porosidade e área superficial afetarem positivamente a remoção de corantes. Entretanto, optou-se realizar o equilíbrio químico tanto com a serragem com tratamento, como com a biomassa sem tratamento, de forma a evidenciar a melhora da capacidade de adsorção.

Desta forma, a concentração de biomassa utilizada foi de 10 mg/L (para ambas a serragem tratada e a não tratada). Onze concentrações de corante foram realizadas, obtidas através da diluição da solução estoque, variando entre 20 mg/L a 400 mg/L. Adicionou-se a esta solução a quantidade determinada de serragem e, por fim, foi ajustado o pH de todas as amostras para pH equivalente a 2. Os erlenmeyers contendo as soluções foram então transferidos para um shaker (shaker de bancada NT 712 nova técnica), onde a agitação foi mantida a 200 rpm até o tempo de equilíbrio encontrado na cinética de adsorção (24 h). Este procedimento foi efetuado em duplicata.

3.11 COLUNA DE ADSORÇÃO

Uma vez que a coluna de adsorção deve ter um fluxo ascendente é necessário utilizar uma bomba para a injeção da solução na coluna. A bomba empregada para este trabalho é do tipo peristáltica e componente de um spray dryer LM MSD 1.0, com vazão de 0,2 L/h. A solução de corante utilizada para esta etapa foi preparada de forma a ter uma concentração de 150 mg/L.

Três materiais distintos foram usados para a construção das colunas de adsorção e todas foram fixadas em um suporte universal, com o auxílio de garras. A porosidade do leito, de cada coluna, foi calculada através da razão do leito vazio pelo volume total do leito.

Para simplificar o entendimento da montagem das colunas, este tópico será dividido em três partes, cada qual referente a um dos materiais.

3.11.1 Coluna de vidro

Para facilitar a montagem da coluna de adsorção, optou-se pelo uso de um condensador reto de Liebig de 45 cm de altura, com diâmetro de tubo interno de 1 cm e altura interior de 30 cm. Na parte superior do mesmo foi encaixada uma conexão, também de vidro, para possibilitar a retirada da solução, como poderá ser observado nas Figuras 4 e 5, apresentadas abaixo. No inferior do condensador foi acoplada uma rolha, a qual possuía um orifício central, por onde foi inserida a mangueira que injetou a solução de corante.



Figura 4. Coluna de vidro

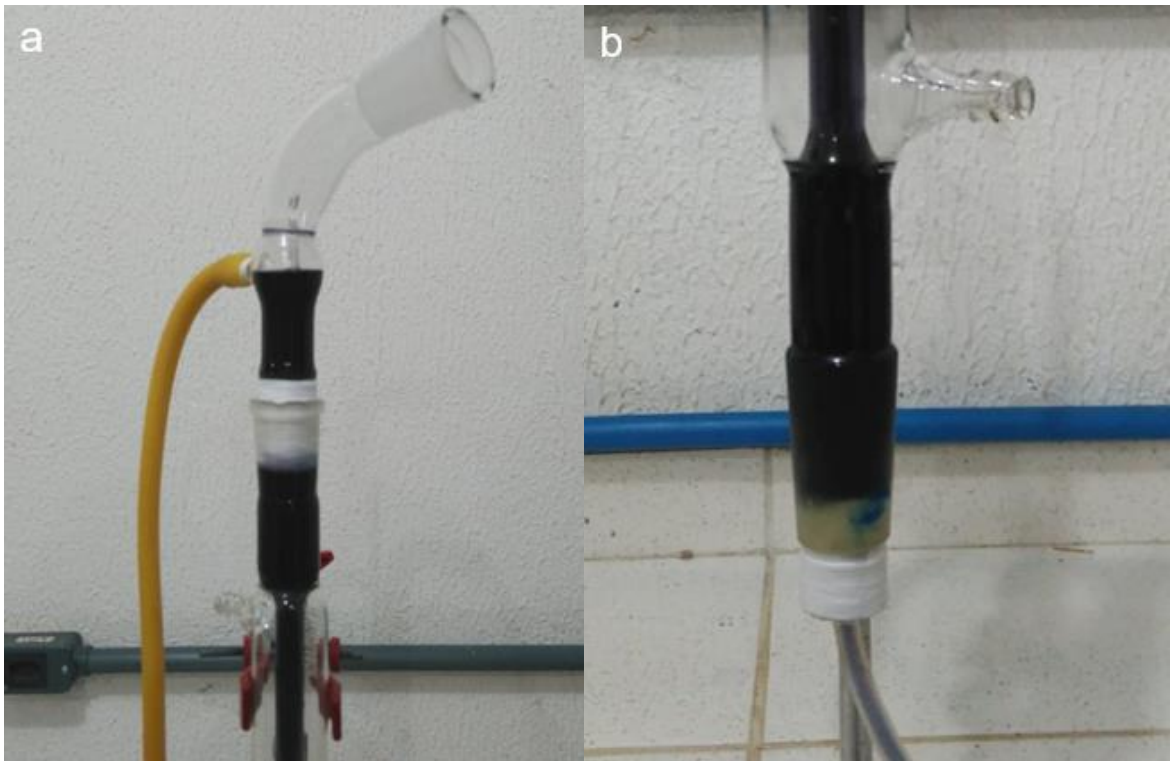


Figura 5. Coluna de vidro, (a) conexão na parte superior da coluna, (b) parte inferior da coluna

No interior do tubo reto de 1 cm de diâmetro, foi colocado um chumaço de algodão, com intuito de firmar a coluna de biossorvente. Acima dele foi depositado uma quantidade de 1,321 g de serragem, equivalente a 10 cm de altura. Por fim, outro pedaço de algodão foi inserido para fixar o leito.

Após a montagem e a fixação da coluna, deu-se início ao fluxo de líquido com água destilada e, posteriormente, a solução de neolan preto WA começou a ser injetada, à vazão citada anteriormente. O tempo começou a ser contado a partir do momento em que a solução entrou em contato com o leito e as amostras foram coletadas de tempos em tempos e lidas em espectrofotômetro de forma a determinar a concentração de saída em cada instante. O processo foi efetuado até a saturação da biomassa, quando os sítios ativos já estão todos ocupados e, conseqüentemente, não há mais remoção significativa de adsorvato.

3.11.2 Coluna de acrílico

Para a coluna de acrílico, optou-se pelo uso de um tubo de aproximadamente 2 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. Da mesma forma que no condensador de vidro, a serragem foi empacotada com auxílio de algodão, dentro do tubo. Entretanto, uma vez que o diâmetro da coluna variou, a altura de biomassa foi alterada para 2,5 cm de forma a manter a mesma massa de bioabsorvente.



Figura 6. Coluna de acrílico

A mangueira acoplada à bomba peristáltica foi inserida na parte mais baixa do tubo e outra mangueira foi utilizada para a retirada da solução, por cima da coluna. Da mesma forma procedida no ensaio em coluna de vidro, iniciou-se o experimento com água

destilada e substituiu-se pela solução de corante. Retirou-se as amostras em instantes determinados, até a saturação do bioissorvente.

3.11.3 Coluna de pvc

O material utilizado para a montagem desta etapa foi um cano de PVC, com diâmetro interno equivalente ao tubo de acrílico (2 cm). Em ambas as extremidades foram colocadas luvas de redução, do mesmo material, possibilitando desta forma a junção de adaptadores para mangueira, que foram utilizados para a injeção e retirada da água residuária.

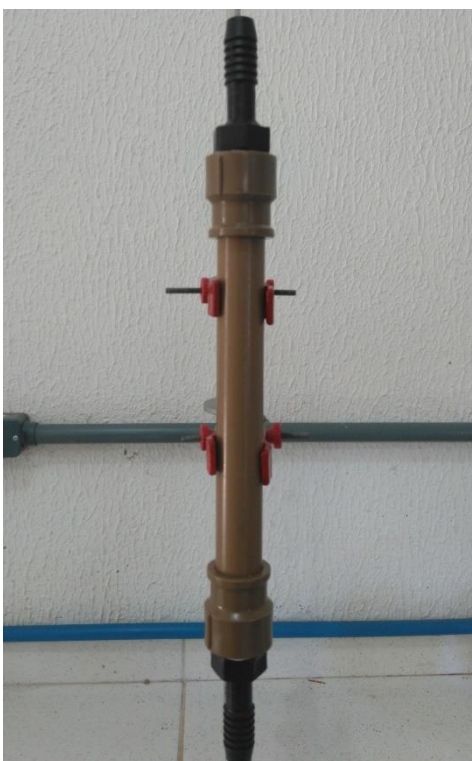


Figura 7. Coluna de PVC

Novamente, a quantidade de biomassa trabalhada foi mantida a mesma da coluna de vidro, desta forma a altura do leito tanto na coluna de acrílico como PVC foram equivalentes. Dando início ao processo, as amostras foram coletadas através de uma mangueira conectada ao adaptador superior até a saturação do biossorvente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Os picos de absorvância das diluições de 30mg/L do corante Neolan Preto WA para os valores de pHs 2, 4, 6, 8 e 10, encontrados através da varredura entre os comprimentos de onda de 190 a 1000 nm, estão expostos nas tabelas (Tabela 3, 4, 5, 6 e 7) abaixo:

Tabela 3. Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 2

| Picos | Absorvância (A) | Comprimento de onda (nm) |
|-------|-----------------|--------------------------|
| 1 | 3,167 | 197,0 |
| 2 | 1,354 | 223,0 |
| 3 | 0,323 | 327,5 |
| 4 | 0,343 | 334,0 |
| 5 | 0,362 | 394,0 |
| 6 | 0,348 | 397,0 |
| 7 | 0,420 | 405,5 |
| 8 | 0,675 | 409,0 |
| 9 | 0,463 | 416,0 |
| 10 | 0,397 | 564,5 |

Tabela 4. Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 4

| Picos | Absorbância (A) | Comprimento de onda (nm) |
|--------------|------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1,420 | 223,0 |
| 2 | 0,488 | 311,0 |
| 3 | 0,336 | 328,0 |
| 4 | 0,353 | 335,0 |
| 5 | 0,313 | 390,0 |
| 6 | 0,647 | 399,0 |
| 7 | 0,407 | 402,0 |
| 8 | 0,418 | 409,0 |
| 9 | 1,108 | 420,5 |
| 10 | 0,438 | 567,5 |

Tabela 5. Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 6

| Picos | Absorbância (A) | Comprimento de onda (nm) |
|--------------|------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1,377 | 221,0 |
| 2 | 0,467 | 311,0 |
| 3 | 0,327 | 327,5 |
| 4 | 0,342 | 335,5 |
| 5 | 0,295 | 384,5 |
| 6 | 0,288 | 397,0 |
| 7 | 0,299 | 405,5 |
| 8 | 0,580 | 409,5 |
| 9 | 0,408 | 414,5 |
| 10 | 0,425 | 567,5 |

Tabela 6. Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 8

| Picos | Absorbância (A) | Comprimento de onda (nm) |
|--------------|------------------------|---------------------------------|
| 1 | 0,915 | 221,5 |
| 2 | 0,324 | 310,5 |
| 3 | 0,256 | 333,0 |
| 4 | 0,227 | 390,5 |
| 5 | 0,501 | 400,0 |
| 6 | 0,365 | 413,0 |
| 7 | 0,176 | 418,0 |
| 8 | 0,295 | 566,5 |

Tabela 7. Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 10

| Picos | Absorbância (A) | Comprimento de onda (nm) |
|--------------|------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1,410 | 220,5 |
| 2 | 0,500 | 311,5 |
| 3 | 0,380 | 334,0 |
| 4 | 0,345 | 374,0 |
| 5 | 0,346 | 392,5 |
| 6 | 0,658 | 397,5 |
| 7 | 0,412 | 408,5 |
| 8 | 0,504 | 414,5 |
| 9 | 0,428 | 419,5 |
| 10 | 0,406 | 563,5 |

Como é possível examinar na Tabela 3, o maior pico de absorvância, referente à 3,167 A, foi observado no comprimento de onda de 197 nm. Entretanto, como forma de

se obter um comprimento de onda dentro do espectro visível, que corresponde no intervalo de 370 nm a 750 nm, o comprimento utilizado para a curva de calibração foi de 564,5 nm. Procedendo da mesma forma para os outros quatro espectros de absorção (tabelas 4 a 7), encontrou-se o comprimento de 567,5 nm para os pHs 4 e 6; 566,5 nm para o pH 8 e 563,5 nm para o pH 10.

Por conseguinte, pôde-se obter os gráficos de Concentração versus Absorbância de cada um dos pHs, utilizando-se como comprimento de onda os já citados anteriormente. As curvas de calibração geradas forneceram as equações da reta, utilizadas para o cálculo da concentração, e estão apresentadas na Tabela 8:

Tabela 8. Equações da reta das curvas de calibração de cada valor de pH

| pH | Equação da reta | R² |
|-----------|------------------------|----------------------|
| 2 | $y = 0,0188x - 0,0156$ | 0,9971 |
| 4 | $y = 0,0181x - 0,0017$ | 0,9985 |
| 6 | $y = 0,0182x - 0,0006$ | 0,9984 |
| 8 | $y = 0,017x + 0,0068$ | 0,9959 |
| 10 | $y = 0,017x + 0,0072$ | 0,9986 |

4.2 PENEIRAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE MASSA

O biossorbente, pós secagem, foi submetido ao peneiramento, com intuito de separar os diferentes tamanhos de partícula para futuras análises. É possível observar nas figuras 8 e 9 que, em geral, as faixas de maior abertura são as que detêm uma maior quantidade de massa da serragem.

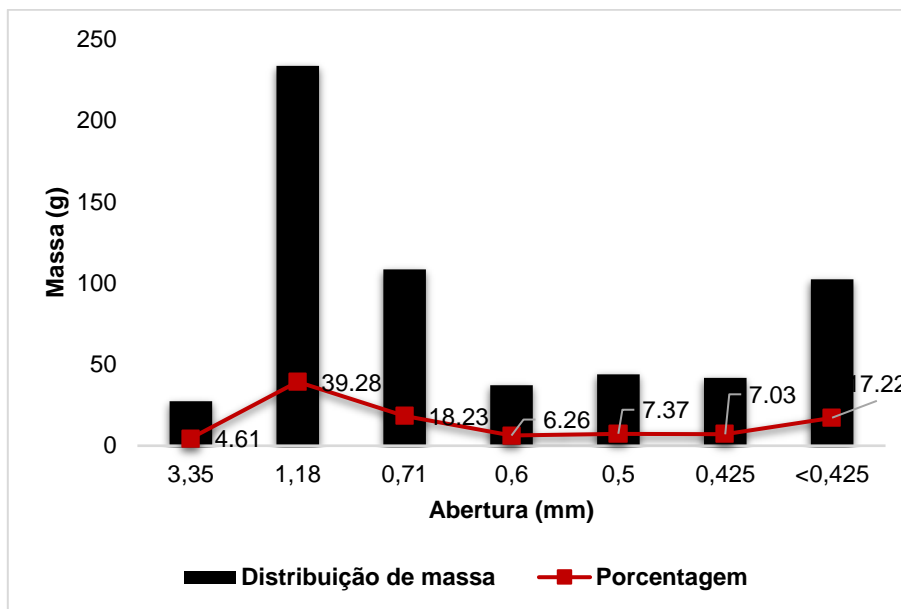


Figura 8. Distribuição de massa entre as granulometrias da Amostra I

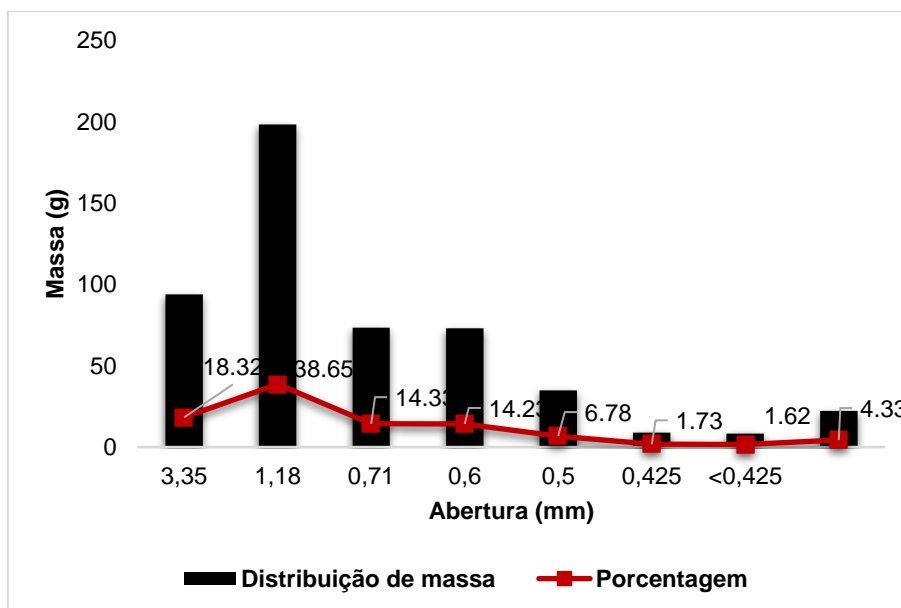


Figura 9. Distribuição de massa entre as granulometrias da Amostra II

Visto que os dois tipos de serragem foram submetidos ao peneiramento, constatou-se que a amostra I, possuía uma porcentagem superior para as aberturas de 0,71 mm a 1,00 mm e porcentagens aproximadamente distribuídas para o restante das

aberturas. A amostra II, entretanto, em consequência de ser a amostra mais grossa, agregou quantidades mais expressivas de biomassa nas quatro primeiras peneiras e porcentagens menores para o restante, o que pode ser visualizado na Figura 9.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

A caracterização da serragem foi realizada através do ponto de carga zero e outras quatro análises, sendo elas: MEV, FTIR, BET e BJH. As análises de microscopia eletrônica de varredura e espectro de infravermelho foram realizadas pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Pato Branco e a determinação da área superficial e área e volume de poros da serragem foram efetuadas pela Universidade Federal do Paraná, câmpus Palotina. Nos tópicos a seguir os resultados obtidos, em cada uma delas, serão apresentados.

4.3.1 Ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero é essencial para um melhor conhecimento do adsorvente, bem como para analisar sua capacidade de adsorção, de acordo com o corante em que se está trabalhando. Quando a partícula sólida entra em contato com uma solução de pH abaixo do pH_{pcz} a superfície é carregada positivamente e, de forma a balancear as cargas positivas, atrai ânions (DEOLIN et al., 2013). Sendo assim, é de se esperar que o emprego desses adsorventes seja mais eficaz para a remoção de

corantes carregados negativamente. Analogamente, corantes catiônicos serão melhor adsorvidos por partículas sólidas em contato com soluções de pH acima do pH_{pcz} .

Estudos mostram que o pH_{pcz} da madeira *in natura* é 6,1 (MONTEIRO, 2010) entretanto a adição de componentes químicos em sua superfície, como o caso do tratamento químico com ácido sulfúrico, induzem na alteração química da estrutura da biomassa, acrescentando sítios ativos nas partículas da serragem e, desta forma, alterando os resultados de ponto de carga zero esperados.

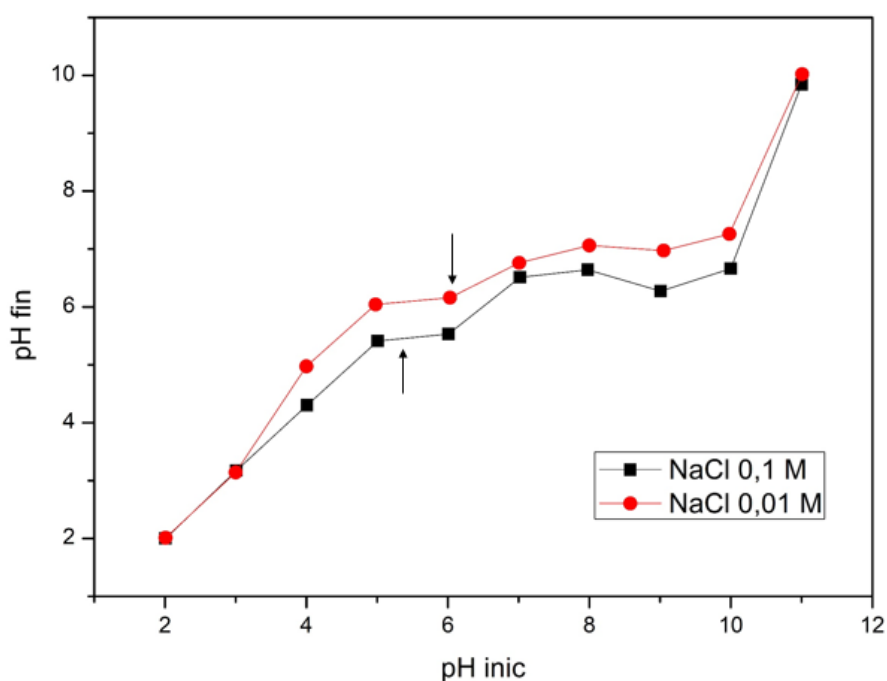


Figura 10. Ponto de carga zero para a serragem tratada quimicamente

Como se observa, em pHs baixos (2 e 3) a retenção de prótons pela serragem é praticamente nula, refletindo-se em uma mudança muito pequena do pH final. A atração pela superfície do material pelas cargas positivas aumenta gradativamente até $pH = 5$ e, a partir deste ponto, decai até $pH = 10$. Aumentando-se ainda mais a alcalinidade do meio, a retenção de prótons inicia-se novamente, como observa-se no ponto de $pH = 11$.

De acordo com a Figura 10, o ponto de carga zero para a serragem tratada com ácido sulfúrico se encontra no pH de 5,4 para a solução de sal 0,1 mol/L e pH = 6,19 para a solução de NaCl 0,01 mol/L. Fazendo uma média dos valores encontrados, obtém-se pH_{pcz} igual a 5,8, relativo ao ponto onde as cargas positivas e negativas se equivalem. O resultado de um pH levemente mais ácido do que o aguardado pela literatura indica que o tratamento químico favorece para a acidez do material (SONAI, 2012).

4.3.2 Espectros de infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma análise de extrema importância para o maior entendimento sobre a característica adsortiva de uma partícula, uma vez que avalia qualitativamente a presença de grupos funcionais neste material. Os espectros de infravermelho para as duas amostras de serragem (I e II) apresentaram características muito semelhantes, o que era esperado, em consequência de se tratarem do mesmo material, apenas com granulometrias dissemelhantes.

Nota-se que aparece um número considerável de bandas na região abaixo de 1000 cm^{-1} , característicos de materiais lignocelulósicos devido a presença dos grupos de lignina (TSERKI et al., 2005). Além desses grupos, bandas de absorção como OH, C-H e C=O eram previstas, em consequência da aparição dos mesmos em espectros de serragem encontrados na literatura.

As Figuras 11 e 12 apresentam os espectros para as amostras submetidas à análise. Seguidamente, há a listagem das principais bandas de absorção (Tabela 9).

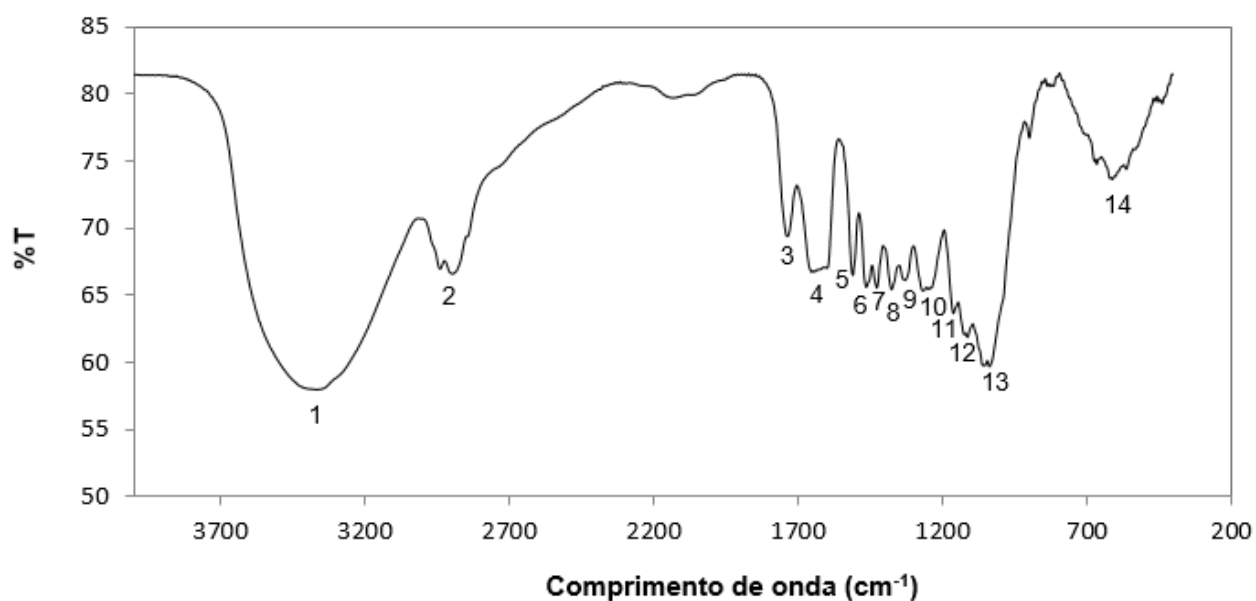


Figura 11. Espectros na região do infravermelho da serragem de madeira, Amostra I

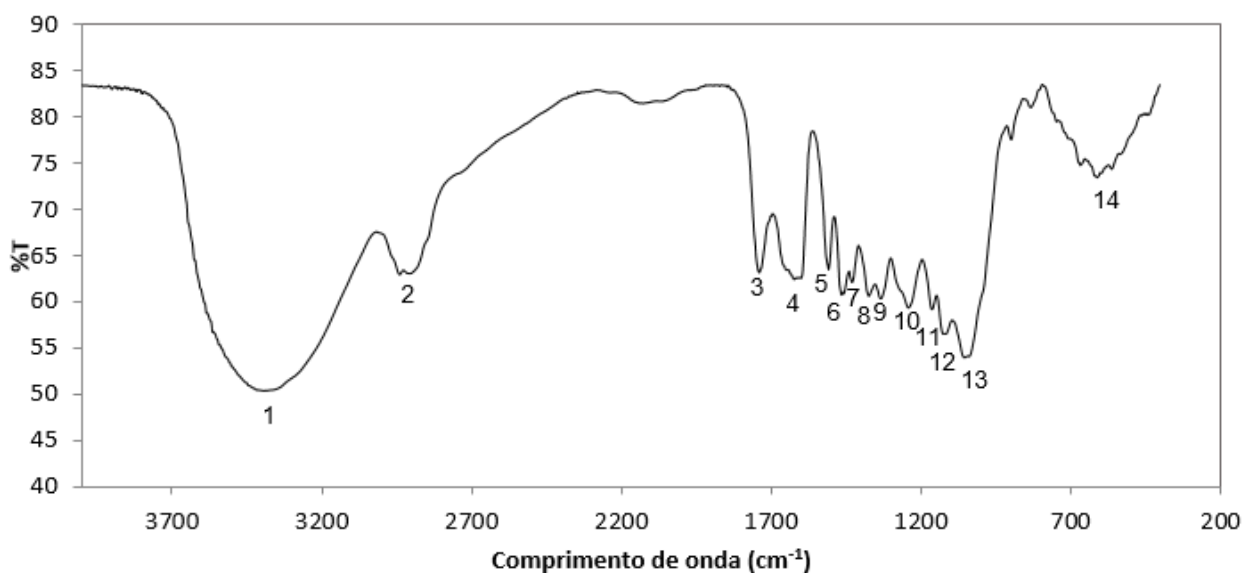


Figura 12. Espectros na região do infravermelho da serragem de madeira, Amostra II

Em decorrência da conformidade dos grupos funcionais listados para ambas as amostras, a tabela 9 é pertinente a Amostra I e Amostra II.

Tabela 9. Bandas características do espectro de infravermelho para a serragem de madeira

| Pico | Grupo funcional | Faixa de comprimento de onda (cm ⁻¹) | Literatura |
|------|----------------------------|--|------------------------------|
| 1 | OH | 3200 - 3600 | MONTEIRO, 2010 |
| 2 | CH,CH ₂ | 2800 - 3000 | VIEIRA et al., 2009 |
| 3 | C = O | 1680 - 1750 | WAHAB; JELLALI; JEDIDI, 2010 |
| 4 | H ₂ O adsorvida | 1600 - 1650 | MONTEIRO, 2010 |
| 5 | C = C | 1500 - 1520 | MONTEIRO, 2010 |
| 6 | C – C aromático | 1440 - 1460 | TSERKI et al., 2005 |
| 7 | C – H aromático | 1440 - 1460 | MONTEIRO, 2010 |
| 8 | CH ₂ celulose | 1386 - 1420 | KHASBAATAR; CHOI; KO, 2007 |
| 9 | CH polissacarídeos | 1377 - 1386 | VIEIRA et al., 2009 |
| 10 | C – O estiramento de COOH | 1300 - 1375 | WAHAB; JELLALI; JEDIDI, 2010 |
| 11 | C – O | 1235 - 1270 | WAHAB; JELLALI; JEDIDI, 2010 |
| 12 | C – O – C | 1140 - 1086 | MONTEIRO, 2010 |
| 13 | C – O celulose | 1040 - 1070 | VIEIRA et al., 2009 |
| 14 | OH | 600 - 669 | VIEIRA et al., 2009 |

Os resultados apresentados se mostram semelhantes àqueles encontrados para o material *in natura* trabalhado por Monteiro (2010), com exceção do não aparecimento de bandas em 1850 cm⁻¹, correspondente ao anidrido livre, demonstrando a pureza do material (PINTO, 2010).

A banda de maior visibilidade (Pico 1) é referente à ligação O – H, indicando a predominância de compostos hidroxilados e também da presença de ácidos carboxílicos e/ou álcoois (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1997), compreendida entre a faixa de 3200 – 3600 cm⁻¹ e com máximo em aproximadamente 3400 cm⁻¹. O mesmo grupo funcional também pode ser visto no final do espectro entre 600 a 669 cm⁻¹.

Absorções na faixa de 2800 a 3000 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento de ligações C – H, indícios de compostos alifáticos presentes nas amostras. Também se fazem presentes estiramentos de ligações C = O e C – C de grupos aromáticos, nas bandas em 1730 e 1460 cm⁻¹, respectivamente. O pico 13 é relativo a estiramentos de grupos C – O da celulose, compreendidos na faixa de comprimento de onda de 1040 a 1070 cm⁻¹.

Como já mencionado, os materiais não diferem quanto a natureza dos grupos funcionais por ambos se tratarem de materiais lignocelulósicos. Atribui-se, isto posto, a melhor capacidade de adsorção da Amostra I ao tamanho dos poros e a quantidade dos mesmos na superfície da partícula, o que será tratado à seguir.

4.3.3 Microscopia de varredura

O resultado das micrografias, obtidas com ampliações de 100 a 1500 vezes, da serragem (amostra I e amostra II), com tratamento químico, estão expostas nas figuras 13 a 17.

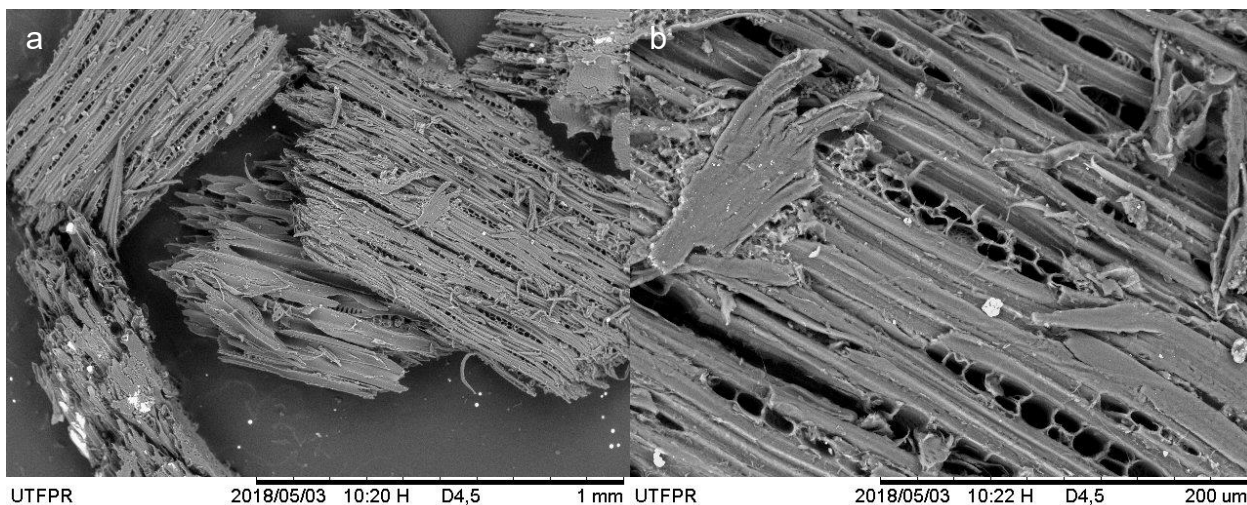


Figura 13. Micrografias da serragem tipo I com tratamento químico através de MEV, (a) Ampliação de 100 vezes, (b) Ampliação de 500 vezes

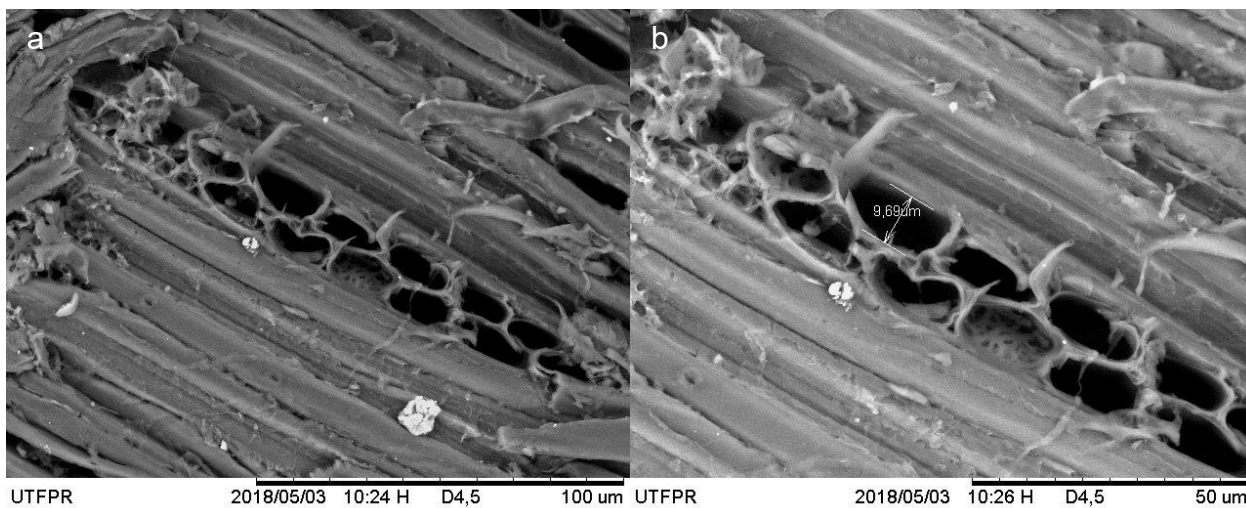


Figura 14. Micrografias da serragem tipo I com tratamento químico através de MEV, (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 1500 vezes, com medida do diâmetro menor médio dos poros

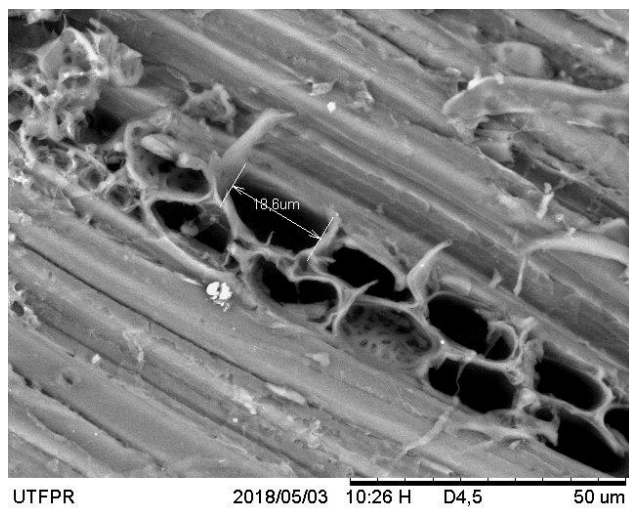


Figura 15. Micrografias da serragem tipo I com tratamento químico através de MEV, ampliação de 1500 vezes, com medida do diâmetro maior médio dos poros

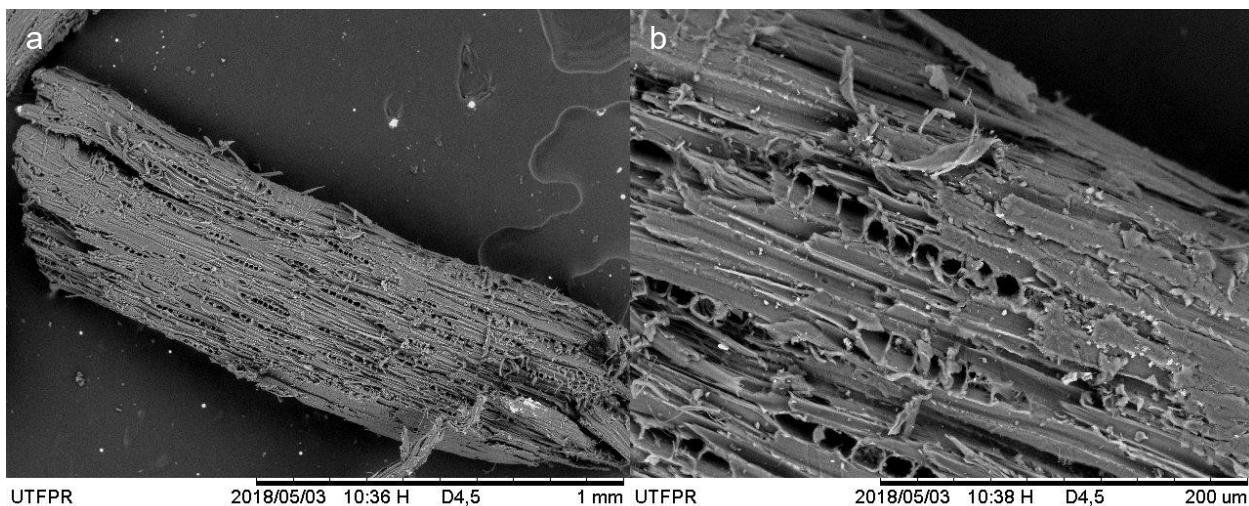


Figura 16. Micrografias da serragem tipo II com tratamento químico através de MEV, (a) Ampliação de 100 vezes, (b) Ampliação de 500 vezes

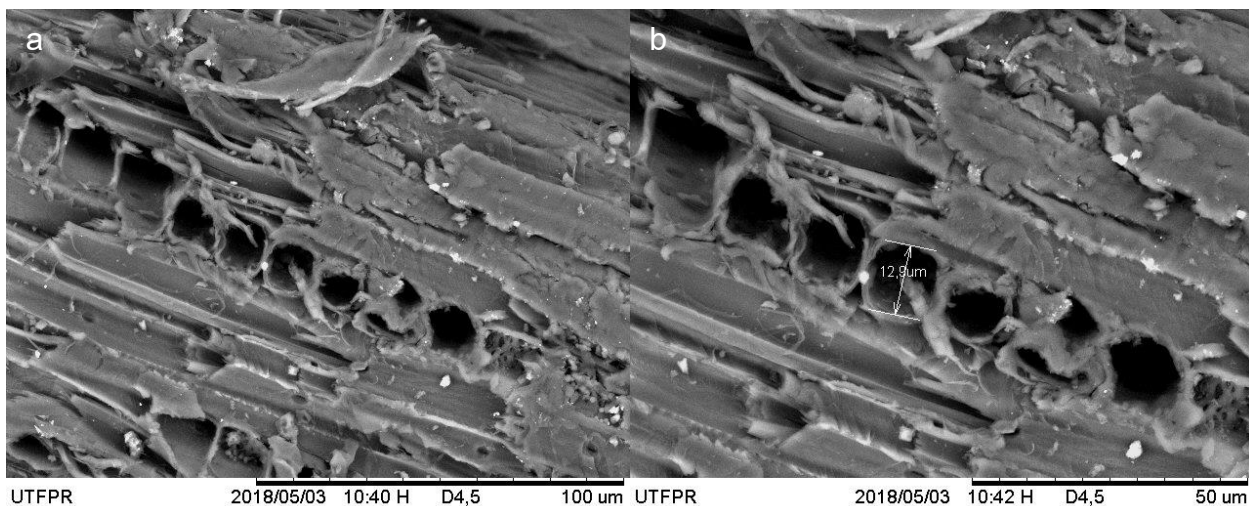


Figura 17. Micrografias da serragem tipo II com tratamento químico através de MEV, (a) Ampliação de 1000 vezes, (b) Ampliação de 1500 vezes, com medida do diâmetro médio dos poros

Através da microscopia, constatou-se que uma das principais características da serragem se trata de suas fibras. A serragem de madeira é classificada como uma fibra vegetal, sendo constituída basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Estes constituintes são polímeros naturais, de forma que a fibra pode ser considerada como um polímero celulósico disperso numa matriz termoplástica constituída pela lignina e hemicelulose (SAHEB, 1999). Em sua composição química também é possível encontrar

extrativos, estes que são uma gama de compostos químicos, embora representem apenas uma pequena parte da madeira (KLOCK, 2005).

A alta porosidade do material também é bastante visível. Nas Figuras 14 b, 15 e 17 b, com ampliações de 1500 vezes, o diâmetro dos poros foi determinado, assim sendo, percebe-se que a Amostra I possui poros com circunferências mais alongadas (formato elíptico) onde, em média, o diâmetro menor possui 9,69 μm e o maior 18,6 μm . A amostra II, entretanto, possui aberturas mais arredondadas, com diâmetro de 12,9 μm . Além deste fator, também é viável averiguar que a serragem mais fina (amostra I) possui uma quantidade superior de poros por área de superfície, determinando-se, portanto, que a Amostra I tende a obter uma capacidade de adsorção mais elevada que a II.

4.3.4 Análise fisissorção de N_2

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os poros são classificados em microporos (diâmetro < 2nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50nm) e macroporos (diâmetro > 50nm) (AMGARTEN, 2006). É necessário, entretanto, que ao mínimo os mesmos sejam maiores que as moléculas de corante, de forma a reterem tais partículas em sua superfície, uma vez que delimitam as dimensões das partículas que podem ser adsorvidas. A serragem (amostra I) utilizada neste trabalho classificou-se como mesoporosa, como será visto na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados das análises de BET e BJH para a serragem tratada quimicamente

| Área superficial (m^2/g) | Volume total de poros (cm^3/g) | Diâmetro dos poros (Å) |
|--|--|------------------------|
| 1,284 | $3,784 \times 10^{-3}$ | $5,894 \times 10^1$ |

A determinação da área superficial do bioissorvente se faz necessária para um estudo mais aprofundado sobre a capacidade de remoção de corantes. Saatkamp (2016) obteve em seu estudo uma área superficial de 0,665 m²/g para a serragem *in natura* e 1,095 m²/g para serragem tratada quimicamente com plasma. Na literatura, outros trabalhos apresentam áreas superficiais para a serragem sem modificação química em torno de 0,6 m²/g. Sendo assim, percebe-se que a serragem sujeita a tratamento químico com ácido sulfúrico possui resultados positivos em relação à área superficial. Comparando, entretanto, com outros materiais celulósicos, como a bucha vegetal com área superficial específica de 2,21 m²/g, o adsorvente em questão possui uma limitação maior em relação ao acesso aos sítios internos de adsorção.

O tamanho dos poros é considerado relativamente alto em relação à valores encontrados na literatura para materiais similares, enquanto que o volume obteve resultados menos satisfatórios. Ikeno (2013), por exemplo determinou para a serragem um volume de poros de 0,048 cm³/g, sendo mais de 10 vezes superior ao volume do bioissorvente em questão e tamanho de poros de 16,25 que são significativamente menores que a serragem deste trabalho.

4.4 TESTES DE INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Após 24 h de contato entre a solução de corante e a serragem com tratamento químico, os dados obtidos para os testes de granulometria podem ser analisados na Tabela 11 e Tabela 12:

Tabela 11. Dados de remoção de corante da Amostra I

| Mesh | Absorbância (A) | Concentração de equilíbrio (mg/L) | Remoção (%) |
|-------------|------------------------|--|--------------------|
| 16 | 1,571 | 86,456 | 13,54 |
| | 1,575 | 86,662 | 13,34 |
| 24 | 1,654 | 90,989 | 9,01 |
| | 1,631 | 89,752 | 10,25 |
| 28 | 1,301 | 71,620 | 28,38 |
| | 1,361 | 74,917 | 25,08 |
| 32-35 | 1,714 | 94,285 | 5,71 |
| | 1,718 | 94,491 | 5,51 |

Tabela 12. Dados de remoção de corante da Amostra II

| Mesh | Absorbância (A) | Concentração de equilíbrio (mg/L) | Remoção (%) |
|-------------|------------------------|--|--------------------|
| 5/16" | 1,5 | 82,541 | 17,46 |
| | 1,65 | 90,782 | 9,22 |
| 6 | 1,537 | 84,601 | 15,40 |
| | 1,481 | 81,510 | 18,49 |
| 9 | 1,597 | 87,898 | 12,10 |
| | 1,556 | 85,631 | 14,37 |
| 16 | 1,672 | 92,019 | 7,98 |
| | 1,68 | 92,431 | 7,56 |
| 28 | 1,62 | 89,134 | 10,86 |
| | 1,612 | 88,722 | 11,28 |
| 32-35 | 1,346 | 74,093 | 25,91 |
| | 1,657 | 91,195 | 8,80 |

É válido ressaltar que as absorvâncias obtidas na varredura do espectrofotômetro se encontravam fora da curva de calibração do pH 6 (pH da solução diluída do corante). Em vista disso, fez-se necessária a correção das absorvâncias através da diluição destas soluções, de forma a ajustar tal dado à curva de calibração e obter dados mais convenientes.

Fazendo uma análise dos dados apresentados, é possível observar que a maior média de remoção se encontra no 28 mesh (0,60 mm) da serragem da amostra I. O fato do tamanho da partícula ter uma grande influência na taxa de remoção de corante (KHATTRI; SINGH, 2009) é uma das possíveis explicações para a obtenção de maiores porcentagens de remoção em uma granulometria menor. Um estudo da difusão intraparticular, mostra que o tamanho das partículas de serragem influenciam fortemente na taxa de adsorção, logo, com a diminuição deste tamanho, aumenta-se a remoção de corante (KHATTRI; SINGH, 2009). Isto porque quanto menor a partícula, maior é área superficial por unidade de massa, levando a uma maior adsorção das partículas de corante.

Entretanto, pode-se indagar porquê as granulometrias ainda mais finas que 28 mesh, ou até mesmo o restante da serragem que se depositou ao fundo da peneira, não obtiveram resultados ainda mais satisfatórios. É importante levar-se em consideração que apesar da influência já citada anteriormente, partículas muito pequenas, ou o pó da serragem, podem ficar em suspensão na solução durante a agitação e desta forma não interagem o suficiente com o corante para realizarem esta remoção. Conseqüentemente, a amostra escolhida para se utilizar no restante deste trabalho foi a Amostra I e a granulometria de 28 mesh.

4.5 TESTES DE INFLUÊNCIA DO pH

A determinação do pH ótimo é de extrema relevância para o processo de adsorção, uma vez que as interações eletrostáticas com a solução podem ser influenciadas pela alteração do equilíbrio químico dos grupos iônicos, que se encontram nas matrizes do adsorvente e do adsorvato (PINTO, 2010). Ademais, o pH da solução pode causar mudanças na carga da superfície do adsorvente, no grau de ionização da molécula de adsorvato e no grau de dissociação dos grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009).

Isto posto, realizou-se um estudo objetivando verificar a influência de cinco pHs na adsorção do corante neolan preto WA e almejando-se encontrar o mais conveniente para a aplicação neste trabalho, após o tratamento químico da serragem.

Os resultados experimentais obtidos indicam que existe um forte vínculo entre a capacidade de remoção de corante e o potencial hidrogeniônico da solução. É possível ressaltar que para o corante e o biossorvente em questão, meios ácidos propiciam uma maior capacidade de adsorção, enquanto meios alcalinos demonstram um decréscimo significativo na porcentagem de remoção. A maior eficiência na retenção de corante foi observada para o pH equivalente a 2, chegando a 85%. Conforme aumentou-se o pH para 4 a remoção caiu pela metade e este decréscimo se seguiu para os pHs 6, 8 e 10, cuja porcentagem de remoção chegou a 20%.

Na literatura, em geral, existe uma grande variação no que diz respeito ao pH de maior capacidade de adsorção. Desta forma, é possível averiguar que esse parâmetro não segue um padrão, uma vez que irá se alterar dependendo da carga iônica do corante a ser trabalhado, do material adsorvente em questão, das interações entre ambos como, por exemplo a polaridade, e, também, do tratamento químico realizado.

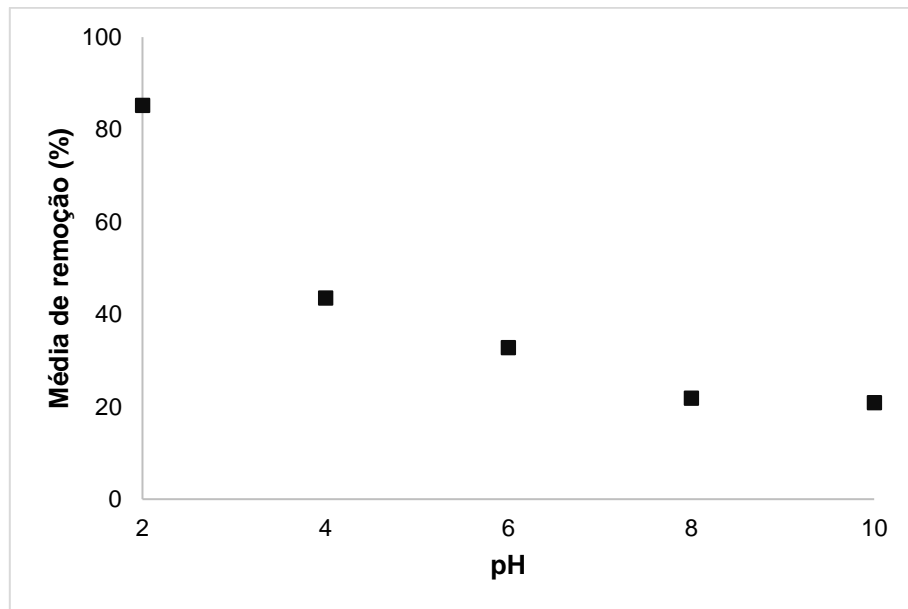


Figura 18. Média de remoção para os pHs

Entretanto, uma possível explicação para a influência profícua do meio ácido pode ser feita através dos extrativos presentes no biossorvente. A serragem, como material lignocelulósico, pode liberar, com extrema facilidade, extrativos ao meio em que se encontra (MONTEIRO, 2010). A concentração dos mesmos está diretamente ligada ao pH, pois ao aumentar a alcalinidade do meio aumenta-se a quantidade de extrativos liberados. Sendo assim, a aplicação desses materiais como adsorventes se torna mais crítica em regiões alcalinas (PINTO, 2010).

4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção foi realizada com o intento de se fazer um estudo da influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, na remoção deste

último, além de obter-se o conhecimento sobre o tempo de equilíbrio para este processo. Para as concentrações de biomassa e de corante trabalhadas, a saturação dos sítios ativos da serragem foi alcançada em cerca de 24 horas, com aproximadamente 70% de remoção do corante neolan preto. O comportamento da adsorção em função do tempo está expresso na Figura 19.

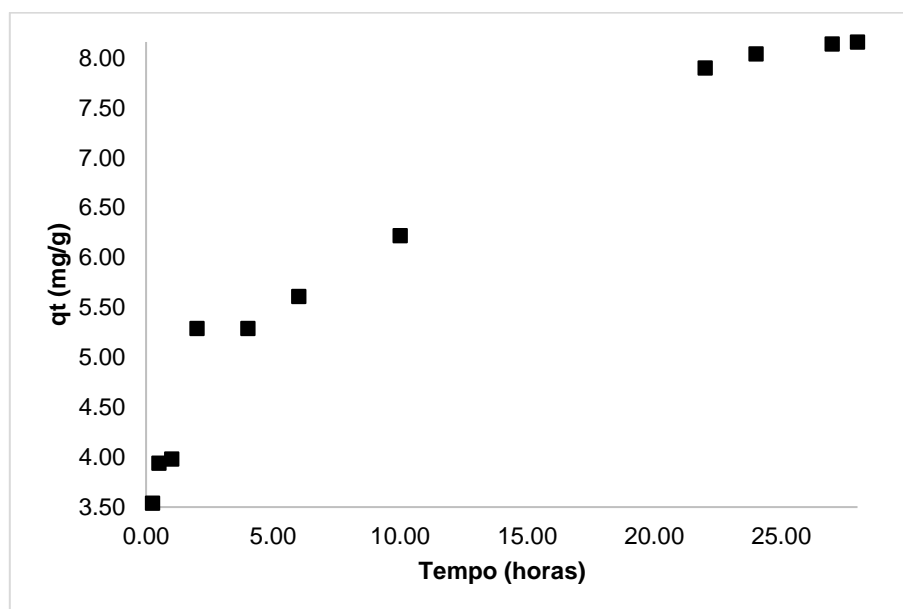


Figura 19. Quantidade de corante adsorvida em função do tempo

Os dados de cinética foram submetidos à tratamentos matemáticos, de forma a ajustá-los aos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, como pode ser visto nas figuras 20 e 21.

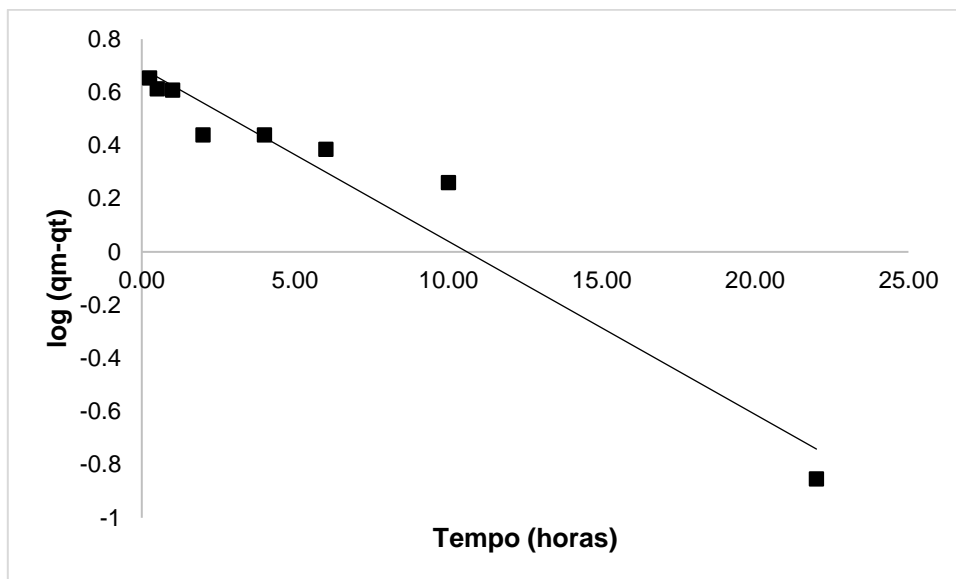


Figura 20. Ajuste ao modelo de pseudo primeira ordem

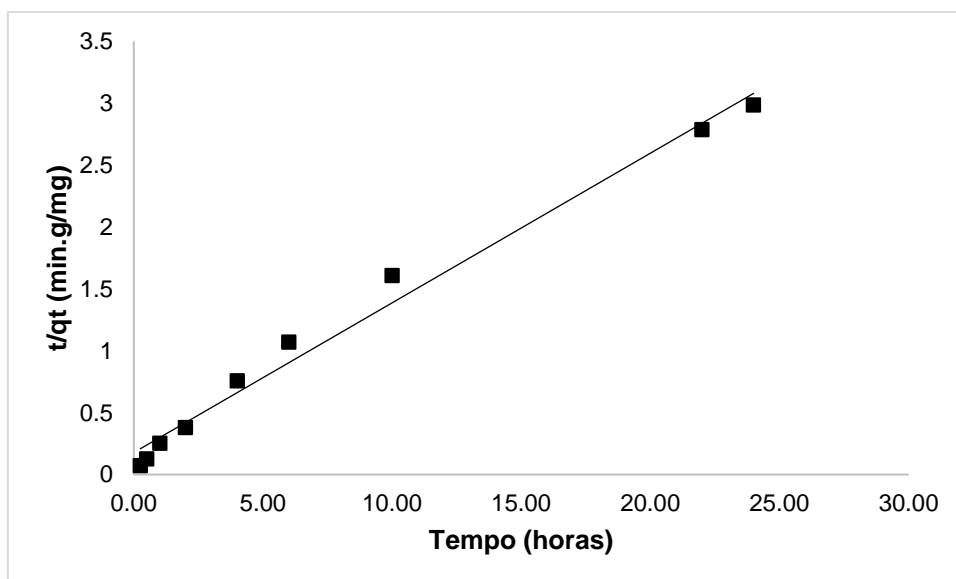


Figura 21. Ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem

Os valores dos parâmetros obtidos estão apresentados nas Tabela 13 e 14:

Tabela 13. Parâmetros obtidos no ajuste de cinética para o modelo de pseudo primeira ordem

| Pseudo 1ª Ordem | | |
|-----------------------------|-------------------------------|-------|
| K_1 (min^{-1}) | $q_{\text{max,calc1}}$ (mg/g) | R^2 |
| 0,149 | 4,901 | 0,949 |

Tabela 14. Parâmetros obtidos no ajuste de cinética para o modelo de pseudo segunda ordem

| Pseudo 2ª Ordem | | |
|-----------------------------|-------------------------------|-------|
| K_2 (min.g/mg) | $q_{\text{max,calc2}}$ (mg/g) | R^2 |
| 0,082 | 8,278 | 0,987 |

Lembrando que:

k_1 = constante de adsorção do modelo cinético de pseudo primeira ordem em (min^{-1});

k_2 = constante de adsorção do modelo pseudo segunda ordem em (min.g/mg);

$q_{\text{max,calc}}$ = quantidade calculada de soluto adsorvida no equilíbrio em (mg/g);

O coeficiente de determinação (R^2) para ambos os modelos pode ser considerado satisfatório, uma vez que se aproxima da unidade. Porém, é notável que o modelo de pseudo segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais. A maior adequação por este método pode ser explicada através do parâmetro da quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente ($q_{\text{max,calc}}$). O valor experimental encontrado, desta variável, foi de 8,04 mg/g possuindo, portanto uma discrepância expressiva do modelo de pseudo primeira ordem (4,901 mg/g). Desta forma, este modelo não é satisfatório para descrever o comportamento cinético do processo em questão.

A maioria dos trabalhos publicados na literatura, que trabalham com serragem, seguem o modelo de pseudo segunda ordem. Pode-se citar a serragem de madeira tratada com anidrido succínico que obteve um R^2 de 0,999 para o modelo na adsorção de violeta brilhante 5R remazol (PINTO, 2010) e serragem *in natura*, $R^2 = 1,000$ e 0,9997 para violeta brilhante 5R remazol e vermelho brilhante, respectivamente (MONTEIRO, 2010).

4.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A metodologia de equilíbrio de adsorção foi aplicada neste trabalho como forma de descrever o perfil de remoção de corante pela biomassa ao longo do tempo e apresentar a máxima capacidade de adsorção por este último, através das isotermas. Tendo conhecimento sobre a granulometria mais eficiente (28 mesh), o pH de ótima adsorção (pH = 2) e o tempo de equilíbrio, a prática foi conduzida dentro destes parâmetros. Os resultados do procedimento realizados com serragem tratada quimicamente e serragem *in natura* estão expressos, em quantidade adsorvida de corante por grama de serragem no equilíbrio (q_e) versus concentração da solução de corante no equilíbrio (C_e), nas Figuras 22 e 23:

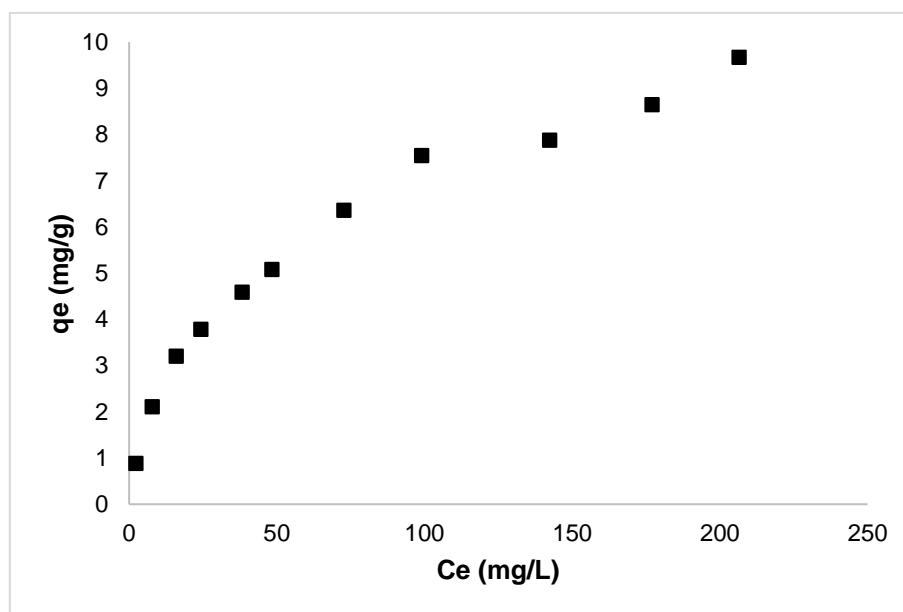


Figura 22. Isoterma de equilíbrio de adsorção de corante pela serragem tratada quimicamente

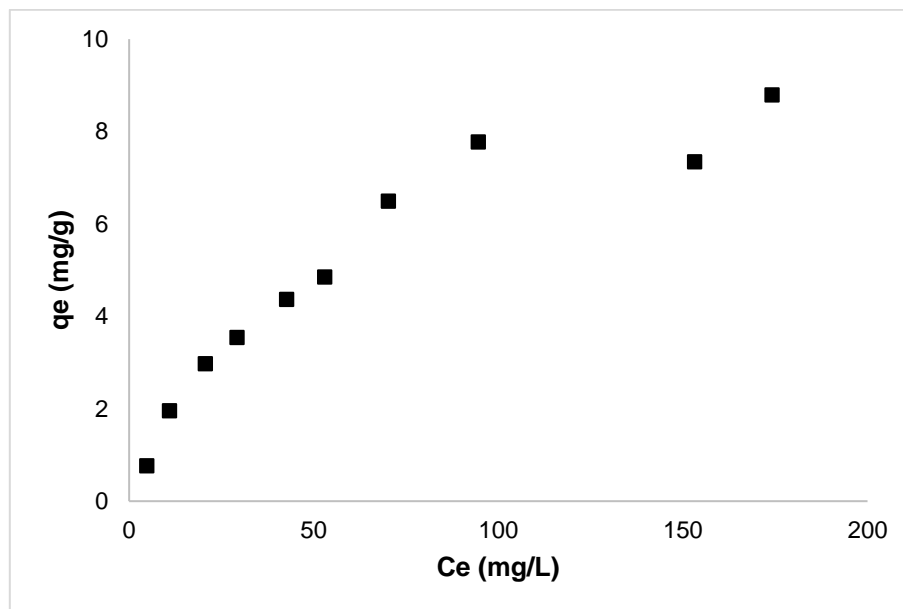


Figura 23. Isoterma de equilíbrio de adsorção de corante pela serragem *in natura*

É possível fazer uma observação referente ao crescimento das curvas em ambos os gráficos, onde a quantidade adsorvida no equilíbrio não atinge um platô e o alto ângulo de inclinação para concentrações iniciais apontam que se tratam de isoterma do tipo H-3, indicando a alta afinidade pelo soluto adsorvido por parte da superfície das partículas sólidas (GILES, 1960).

Posterior à obtenção dos dados, com o ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich foram calculados os parâmetros das isoterma. Apesar desses modelos empíricos não refletirem as questões relacionadas com o mecanismo de adsorção, eles fornecem informação útil sobre a capacidade de acumulação de um adsorvente (DUONG, 1998). Os parâmetros calculados para as isoterma estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15. Parâmetros obtidos pelo ajuste da isoterma de adsorção com a serragem tratada quimicamente

| Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|--------------|-------|--------------|----------|-------|
| K_L (L/mg) | q_m (mg/g) | R^2 | K_F (L/mg) | n | R^2 |
| 0,023774 | 10,82251 | 0,977 | 0,860192 | 1,989258 | 0,983 |

Tabela 16. Parâmetros obtidos pelo ajuste da isoterma de adsorção com a serragem sem tratamento químico

| Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|--------------|-------|------------|----------|--------|
| K_L (L/mg) | q_m (mg/g) | R^2 | K_F | n | R^2 |
| 0,02272 | 10,22495 | 0,911 | 0,665178 | 1,596679 | 0,9582 |

Lembrando que:

K_L = constante do modelo de Langmuir (L/mg);

K_F = constante de adsorção de Freundlich (L/g);

q_m = adsorção máxima de soluto por grama de adsorvente (mg/g);

O coeficiente de correlação (R^2) para ambos os ajustes ao modelo de Langmuir, apresentaram a maior variação em relação a unidade, o que implica que este modelo não reflete de forma acurada a natureza do adsorvente ou o perfil do processo. Nada obstante, é possível realizar um estudo referente a interação existente entre as duas espécies químicas em questão, através do parâmetro K_L (SANTOS, 2015). Para a serragem tratada o valor desta variável foi cerca de 4,6% maior que a serragem sem alteração química, indicando que a adição química de sítios ativos pelo tratamento com ácido sulfúrico melhora a interação entre o adsorvente e o adsorvato. O parâmetro de quantidade máxima adsorvida calculada (q_m) também demonstra uma melhora do biossorvente pelo tratamento, uma vez que a serragem tratada pode adsorver cerca de 10,8 g de corante a cada grama e a serragem *in natura* possui uma adsorção quase 6% menor.

O modelo de Freundlich, em geral, obteve os melhores desempenhos, apresentando valores mais satisfatórios para R^2 . Esse resultado pode ser atribuído à

existência de uma estrutura de multicamadas considerada pela isoterma em questão pela heterogeneidade do sólido, o qual é constituído de sítios ativos com diferentes energias adsorptivas (NOROOZI et al, 2007). A constante n indica a intensidade de adsorção, em que valor entre 1 e 10 infere em uma adsorção favorável (PINTO, 2010), isto posto, tanto a serragem tratada como a serragem *in natura* se mostraram adequadas para o processo. O parâmetro K_F , de forma análoga ao modelo de Langmuir, indica a interação entre o adsorvente e o adsorvato e, novamente, um maior valor para a biomassa tratada revela a maior capacidade de adsorção da mesma.

Na literatura foi possível encontrar valores de quantidade máxima adsorvida variando entre 2,5 mg/g (MONTEIRO, 2010) a 32,72 mg/g (SIDIRAS et al, 2011) para a serragem sem alteração química em sua superfície e 9,2 mg/g (BATZIAS, SIDIRAS; 2007) a 50,05 mg/g (PINTO, 2010) para serragem tratada quimicamente. Entretanto, é visível que a espécie de madeira originária da serragem, o corante utilizado para a solução e o tipo de tratamento químico efetivado interferem na remoção do adsorvato. Por conseguinte, contraponto os resultados obtidos com os da literatura, constata-se que a serragem deste trabalho teve resultados satisfatórios, estando entre os valores esperados.

4.8 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os ensaios de adsorção em coluna foram realizados mantendo-se fixas a massa de biossorvente utilizada e a concentração de corante, para que desta forma fosse possível um estudo sobre o tempo de saturação alcançado em cada uma e a comparação dos resultados.

Dentre os materiais testados, a coluna de vidro obteve o maior tempo de processo experimental, onde a concentração de saída se equipaleu à de entrada em 8 horas e 40 minutos. As seguintes colunas testadas alcançaram a saturação dos sítios ativos no

mesmo tempo, sendo este de 7 horas. A Figura 24 traz uma comparação do perfil de remoção de corante das três colunas.

Averiguou-se que as colunas de acrílico e PVC não possuem diferença na capacidade de adsorção. Já o material de vidro, apesar de promover um maior tempo de retenção de adsorvato, não evidencia um rendimento superior às outras colunas. Em termos de escala laboratorial os resultados desta coluna apresentam uma capacidade de adsorção levemente superior, em comparação aos outros aparatos utilizados. Todavia, o aumento de escala do processo, partindo-se para uma escala piloto, não exibirá progressos significativos.

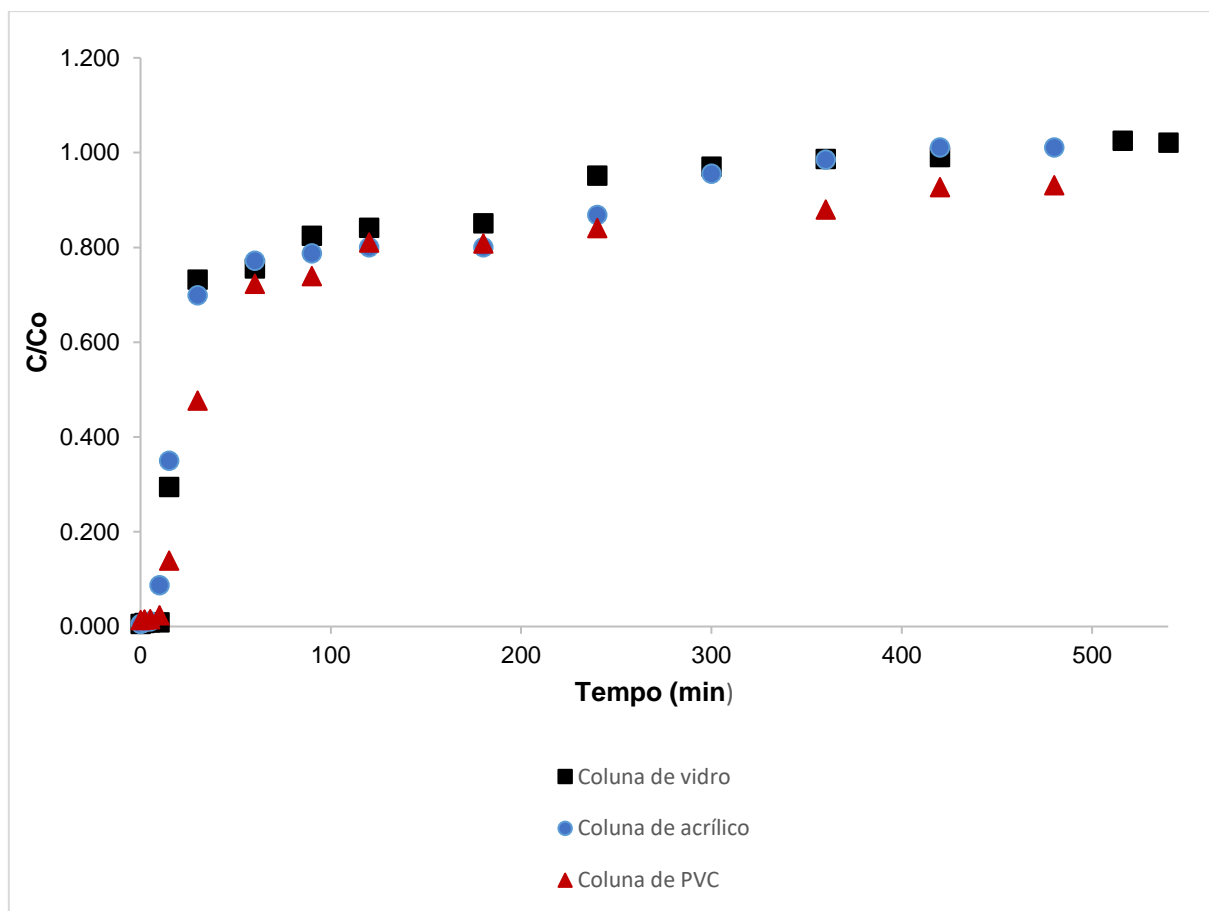


Figura 24. Curvas de ruptura para diferentes materiais de coluna

É possível verificar, através da figura exposta anteriormente, que todos os processos tiveram um rápido aumento da concentração de saída, estando este resultado fora do esperado e, em virtude, não sendo possível analisar o comportamento inicial desta concentração. Em geral, espera-se que a concentração de saída alcance 80% da concentração de entrada próximo a 5 horas de experimento, como outros autores exibiram na literatura. Entretanto, com 90 minutos de ensaio a razão C/C_0 já era compatível a 0,8.

A conclusão mais compreensível se dá como consequência da vazão volumétrica da bomba utilizada. O volume por hora mais baixo permitido pelo equipamento era de 200 mL. No entanto, seria mais apropriado fazer o uso de um equipamento que permitisse uma vazão ainda mais baixa para o processo, propiciando um tempo médio de residência superior.

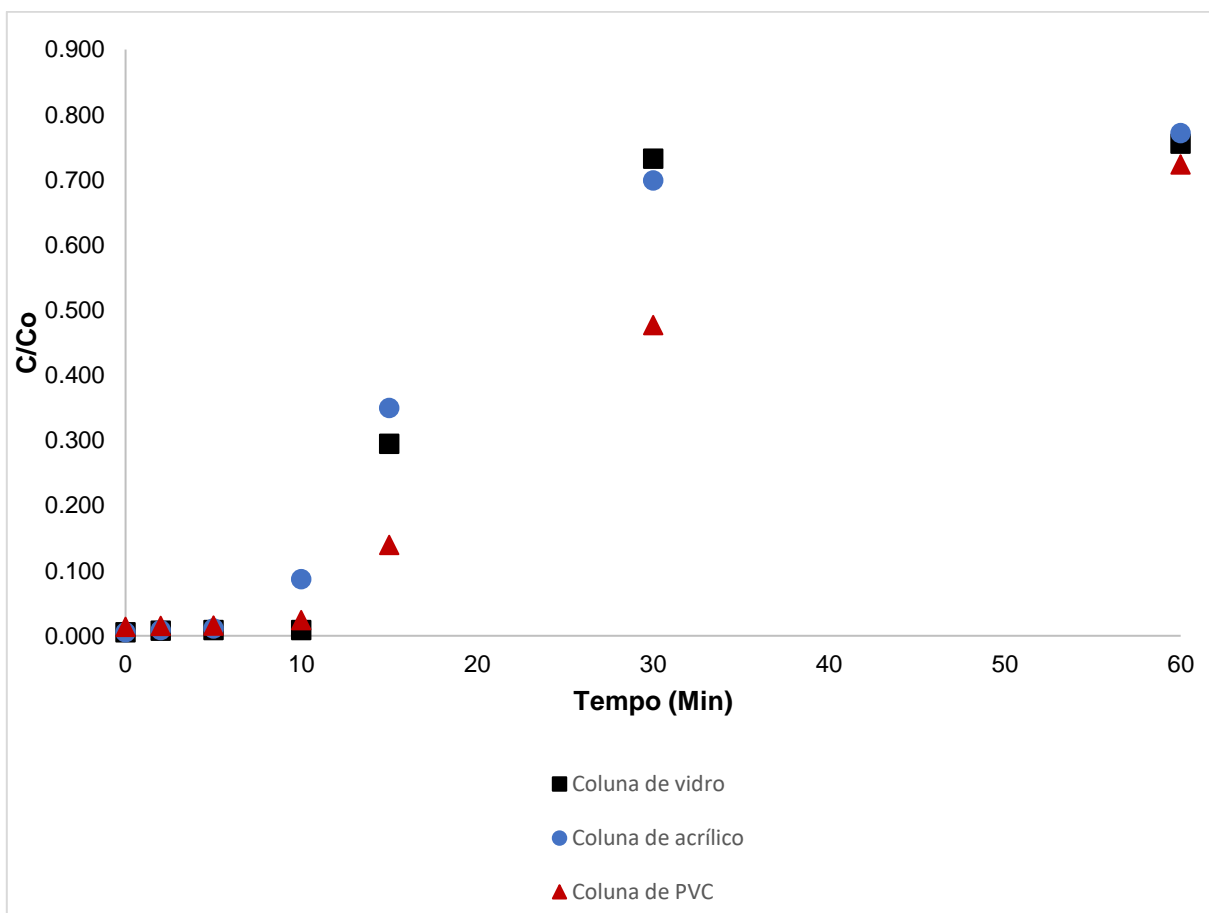


Figura 25. Curvas de ruptura até 60 minutos de experimento

Um novo gráfico foi plotado com uma faixa de tempo menor, até 60 minutos, de forma a possibilitar a observação do crescimento progressivo da concentração de saída, apresentado na Figura 25. As três primeiras amostras em todos os experimentos obtiveram uma absorvância baixa, evidenciando que nestes instantes ainda não há a presença de corante na saída. Moléculas de corante foram perceptíveis apenas a partir de 10 minutos de escoamento da solução e em 30 minutos decorridos as colunas de acrílico e vidro já apresentavam 70% de saturação, com exceção do PVC que entre 15 e 30 minutos apresentou concentrações de corante na saída mais baixas que os outros processos, fato que se fundamenta no tempo de residência.

A ocupação da coluna pelo adsorvente resulta em espaços existentes entre as partículas de sólidos, que variam de coluna para coluna, dependendo da compactação do biossorvente. O conhecimento desta variável é importante para o cálculo da capacidade de adsorção. Portanto, este cálculo de porosidade (ϵ) do leito foi feito através da razão do volume do leito vazio pelo volume total do leito preenchido com serragem e é apresentado na Tabela 17:

Tabela 17. Porosidade do leito nas colunas de vidro, acrílico e PVC

| | Vidro | Acrílico | PVC |
|------------|--------------|-----------------|------------|
| ϵ | 0,172 | 0,206 | 0,108 |

4.8.1 Estudo financeiro

Se faz necessário uma análise econômica do material a ser utilizado na coluna de adsorção, tanto em escala laboratorial como industrial, uma vez que o custo benefício pode inviabilizar ou propiciar a utilização dos mesmos. Como os dados de ensaio em coluna demonstraram não haver interferência na remoção de corante pelo material

utilizado para a construção do equipamento, a escolha do mesmo, quando se busca um tratamento mais vantajoso, deve ser feita através do custo do aparato.

A qualidade, as propriedades e as etapas de produção de cada um deles determina o valor econômico do produto. Em geral o PVC é o mais barato dos três materiais estudados, mantendo-se as dimensões constantes, seguido pelo vidro e pelo acrílico. Todavia, apesar de menos custoso, o policloreto de vinila possui o inconveniente de não ser translúcido e, portanto não permitindo uma visão do comportamento no interior da coluna.

Ademais, apesar de ser o mais dispendioso, o acrílico possui as melhores características em confrontação aos demais. Este polímero apresenta uma resistência maior que a do vidro, diminuindo riscos de rupturas e rachaduras, além de ser mais leve e ter uma vida longa.

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento do presente trabalho permitiu realizar uma investigação referente à capacidade de adsorção da serragem de madeira e articular sobre a influência do material utilizado na coluna de adsorção, nos resultados obtidos.

Assim sendo, inferiu-se que a utilização da serragem obteve resultados satisfatórios nos ensaios realizados em batelada e coluna de leito fixo, demonstrando ser conveniente para a aplicação na remoção de corantes em efluentes. Através da caracterização das amostras de serragem, foi possível perceber que a estrutura microscópica, a área superficial e a alta porosidade por área da Amostra I compeliram a resultados mais satisfatórios para a mesma.

As melhores condições para a remoção do adsorvato se deram em granulometrias menores (partículas com aproximadamente 0,6 mm), pH de solução ácido ($\text{pH} = 2$), devido a contenção de extrativos na estrutura química da biomassa, e serragem sujeita a tratamento químico, inferindo-se que a mesma promove alterações na composição da superfície, aumentando, desta forma, a porosidade e acrescentando quimicamente sítios ativos na partícula sólida.

A cinética de adsorção permitiu descrever a velocidade com qual o corante é adsorvido pelo bioissorvente e determinar um tempo de equilíbrio de 24 horas. O ajuste dos dados obtidos nesta etapa possibilitou concluir que o procedimento em questão se trata de um processo de pseudo segunda ordem, com coeficiente de correlação igual a 0,987.

O estudo das isotermas possibilitaram um conhecimento maior sobre a interação entre o adsorvente e o adsorvato, a alta afinidade da superfície da serragem pelo soluto adsorvido e entender que o modelo de Freudlinch descreve com maior conformidade a natureza do adsorvente, implicando na existência de uma estrutura de multicamadas. Ademais, calculou-se que a quantidade máxima de corante adsorvida por grama de bioissorvente, estando este parâmetro dentro do esperado (10,8 mg/g para serragem

tratada quimicamente e 10,2 mg/g para serragem sem alteração química) e concluindo-se que o mesmo é adequado para o tratamento de efluentes.

O ensaios em coluna de adsorção também possibilitaram um conhecimento ainda mais desenvolvido sobre a eficácia do biossorvente trabalhado, bem como sobre a influência do material da coluna no processo. As três colunas não obtiveram tempos de saturação discrepantes, expondo que o material utilizado para a construção das mesmas não interfere na adsorção de corante. Conquanto, para um processo mais promissor, apesar de os materiais não influírem na eficiência, é necessário um estudo econômico do módulo de forma a se alcançar o melhor custo benefício para o projeto.

REFERÊNCIAS

ADEGOKE, K. A.; BELLO, O. S. **Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents**. Water Resources and Industry, v. 12, p. 8-24, 2015.

AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. **Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon**. Cherm. Eng .J. 170 (2011) 154-161.

AMGARTEN,. D. T. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 66f. Dissertação (mestrado) – Unversidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP.

BATZIAS, F. E., SIDIRAS, D.K. **Simulation of methylene blue adsorption by saltstreated beech sawdust in batch and fixed-bed systems**, J. Hazard. Mater. 149 (2007) 8–17.

BELMETAL, Produtos e soluções em alumínio. **Características do acrílico**. Disponível em: <<https://www.aecweb.com.br/cls/catalogos/belmetal/chapas-acrilico.pdf>>. Acesso em: 19 de outubro de 2017.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e proposta de Tratamento**. 2000. 161f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

BRASIL, **Resolução CONAMA nº 01**, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em: 23 de agosto de 2017.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. **The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric.** *Dyes and Pigments*, v. 99, p. 548-560, 2013.

COUTO, G. M.; DESSIMONI, A. L. A.; BIANCHI, M. L.; PERÍGOLO, D. M.; TRUGILHO, P. F. **Use of sawdust Eucalyptus sp in the preparation of activated carbons.** *Ciência e Agrotecnologia, Lavras*, v. 36, n. 1, p. 69-77, 2012.

CUNHA, B. dos S. **Utilização de biossorventes alternativos na remoção de corantes têxteis.** 62f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira. 2014.

DEOLIN, M. H. da S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes.** VIII EPCC, Maringá, 2013.

DIAS, Nivea M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. **Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 5, n. 2, mai./ago. 2001.

DUONG, D. Do. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**, 3. London: ICP, 1998.

FERNANDES, A. C. P.; CUNHA, D. V.; CRAVEIRO, I. P. C. et al. **Adsorção de efluentes têxteis: tratamento de efluentes da indústria têxtil por adsorção em materiais de**

baixo custo. Relatório de projeto. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de Coagulação, floculação e adsorção no Tratamento de efluentes têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GARCIA, C. G. **Montagem e operação de unidade de adsorção em leito fixo para remoção de H₂S de corrente gasosa.** 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia hidráulica e saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2014.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. **A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption.** Journal Chem. Soc., 3973, 1960.

GOSHADROU, A.; MOHEB, A. **Continuous fixed bed adsorption of C.I. Acid Blue 92 by exfoliated graphite: An experimental and modeling study.** Desalination. 2011, 269(1-3): 170-176.

IKENO, D. S. **Remoção de azul de metileno por adsorção usando pó de serragem do gênero Pinus sp.** 63f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.

KHASBAATAR, A. D.; CHOI, U. S.; KO, Y. G. Adsorption and equilibrium adsorption modeling of bivalent metal cations on viscose rayon succinate at different pHs. **Reactive & Functional Polymers.** V. 67, 312-321, 2007.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. **Colour removal from dye wastewater using sugarcane dust as an adsorbent.** Adsorpt. Sci. Technol. v. 17, 269-282, 1999.

KLOCK, U. MUNIZ, G.I.B.; ANDRADE, A S.; ANZALDO, J. H. **Química da Madeira.** 3ª. Ed. Curitiba: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná - Fupef, 2005. 86p. (Série didática).

LEÃO, M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas.** 1 ed, Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, Editora Segrac, 2002.

LEON, Vitória B. **Aplicação de biossorventes no tratamento de efluentes contaminados com corante.** 2015. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2015.

MARAGNO, E. S. **Uso da serragem em sistema de minicompostagem.** 87 f. Monografia (Pós-graduação em Gestão de recursos naturais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma. 2005.

METCALF, L.; EDDY, H. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** 4. ed. Revisado por George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. McGrawHill, New York, 2003, 1819p.

MOKRI, H. S. G.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. **Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms.** International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

MONTEIRO, M. S. **Mesocarp of green coconut (*Cocos nucifera*) and tatajuba sawdust (*Bagassa guianenses* Aubl) as adsorbents in aqueous.** 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2010.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e tecnologia de materiais) – Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2010.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A; PURKAIT, M. K. **Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies.** Applied Clay Science, Amsterdam, v.42, n. 3/4, p. 583-590, Jan. 2009.

NOROOZI, B. et al. **Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent – Silkworm pupa.** Journal of Hazardous Materials. v. 139, 167-174, 2007.

ORSOLETTA, G. D. **Adsorção de corante têxtil vermelho reativo 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como bioissorvente.** 47f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco. 2013.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes têxteis: uma revisão.** Holos, ano 29, v. 5, p. 98-106, 2013.

PINTO, T. F. **Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico.** 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2010.

ROUT, P. R.; BRHUNIA, P.; DASH, R. **Modelling and packed bed column studies on adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions by mixture of ground burnt patties and red soil.** Advances in Environmental Research, Bhubaneswar, v. 3, no. 3, p.231-251, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** Hardcover: John Wiley & Sons, p. 464, 1994.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Properties.** John Wiley and Sons. New York, p. 432, 1984.

SAATKAMP, R. H. **Adsorção de azul de metileno em serragem de eucaliptos *in natura* e pós tratamento por plasma frio.** 47 f. Relatório (Departamento de Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2016.

SAHEB, D. N.; JOG, J.P. **Natural Fiber Polymer Composites: A Review.** Advances in Polymer Technology, v.18, n.4, p. 351-363, 1999.

SANTOS, Carolina M. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água.** 2015. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2015.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa em carvão ativado comercial.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SHUKLA, A. ZHANG, YU-HUI.; DUBEY, P. MARGRAVE, J.L.; SHUKLA, S. S. **The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water.** Journal of Hazardous Materials B95, p.137-152, 2002.

SIDIRAS, D.; BATZIAS, F.; SCHROEDER, E.; RANJAN; TSAPATSI, R.M. (2011) **Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems.** *Chem. Eng. J.*, 171. 883.

SILVA, E. C. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado.** 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2015.

SILVA, F. R., GÓIS, L. M. N. de. **Tecnologias para a produção e purificação do PVC.** [Editorial]. Revista CIATEC - UPF, vol.5 (1), p.p.12-26, 2013.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F. X. Spectrofotometric identification of organic compounds, United States, EUA: John W. Wiley & Sons, Inc. 6^o edition, 1997.

SONAI, Gabriela Gava. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corante de efluentes têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

STRÖHER, A. P. **Tratamento Por Adsorção Em Bagaço De Laranja De Um Efluente Da Indústria Têxtil.** 2010. 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá – PEQ. 2010.

SUN, G.; XIANGJING, X. U. **Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater.** Ind. Eng. Res., v. 36, p. 808-812, 1997.

TONIOLLO, M.; ZANCAN, N. P.; WÜST, C. **Indústria têxtil: sustentabilidade, impactos e minimização.** VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental: Porto Alegre/RS, 2015.

TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. Composites: Part A 36 (2005) 1110-1118.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P., MELO, J. C. P., SILVA FILHO, E. C., AIROLDI. **Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babaçu coconut mesocarp.** J Hazard Mater 166: 1272 – 1278.

WAHAB, M.A., JELLALI, S., JEDIDI, N. **Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling.** Bioresour. Technol., 101 (2010), pp. 5070-5075

WANG, R. R. **Cloreto de polivinil – PVC.** Disponível em: <<http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/RenatoWang.pdf>>. Acesso em: 19 de outubro de 2017.

YAGUB, M.T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.** Adv Colloid Interface Sci 209: 172-184. 2014.

ZEFERINO, L. F.; FREITAS, P. A. de M. **Estudo cinético da adsorção do corante índigo blue (2,2'-Bis-2,3-Diidro-3-Oxoindolilideno) em fibras de casca de coco verde (Cocos Nucifera L).** 2013

