UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

CARLA KAZUMI CARRASCOZA YOSHIDA NARITA

SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE TECIDO DE ALGODÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

APUCARANA
2022

CARLA KAZUMI CARRASCOZA YOSHIDA NARITA

SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE TECIDO DE ALGODÃO

ACTIVATED CHARCOAL ON SYNTHESIS FROM COTTON FABRIC RESIDUES

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - PPGEA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Área de Concentração: Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Rubiane Ganascim Marques

Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Ana Maria Ferrari

APUCARANA

2022

4.0 Internacional

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.
Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina

CARLA KAZUMI CARRASCOZA YOSHIDA NARITA

SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE TECIDO DE ALGODÃO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 24 de Março de 2022

Profa. Rubiane Ganascim Marques, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Dra. Flavia Sayuri Arakawa, Doutorado - Centro Universitário de Maringá - Ceumar (Cesumar)

Prof. Murilo Pereira Moises, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 06/04/2022.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial meu esposo e meus filhos, quem compartilho minha rotina diária, pelo apoio, compreensão e amor dado em todos os momentos deste projeto.

Dedico aos meus pais, minha mãe e meu pai (*in memoriam*) que sempre me guiou na formação à educação e independência por meus esforços por mim dedicados.

Dedico à minha orientadora e coorientadora que me auxiliaram na germinação das ideias durante toda as fases deste projeto.

Dedico aos meus colegas que conquistei ao longo dos estudos direcionados que me apoiaram e muitas vezes compartilharam tempo e dedicação junto a este projeto.

Por fim a Deus por ter me dado a fé necessária e a força emocional ao trabalho frente a uma fase de redescobertas, recomeços e fortalecimentos pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e pela fé e proteção dada ao longo deste tempo dedicado em meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço à família e amigos pelo apoio, conselhos, ajuda e carinho dedicado nesta fase de aprimoramento intelectual que, por muitas vezes, foram abdicados momentos de lazer e confraternizações para o meu recolhimento aos estudos e experimentos.

Agradecimentos em especial à orientadora Rubiane Ganascim Marques e coorientadora Ana Maria Ferrari pelas sugestões, orientações, conhecimentos e ajuda compartilhados.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela estrutura fornecida e aos professores pela atenção e conhecimentos passados a mim.

Aos estudantes de graduação Giovana e Guilherme e pós graduação Bruno que compartilharam apoio ao longo das estadias em laboratórios e salas de estudos durante toda a fase do projeto.

Aos laboratórios que ajudaram nas análises: Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) do Campus Londrina, Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP), ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da Unesp Sorocaba por fornecerem toda infraestrutura para a realização de pesquisas direcionadas.

RESUMO

Resíduos de tecido de algodão originários da indústria do vestuário são reconhecidos, dentro dos ramos de atividades industriais brasileiras, como um dos maiores poluentes ambientais, tendo em vista o alto volume de geração e poucas soluções de reaproveitamentos, sendo a maior parte destinada a descartes legais e até ilegais no Brasil. A região de Apucarana é considerada a maior produtora nacional de bonés e hoje responde por 25% da produção de vestuário no Paraná. Dentre os tecidos utilizados, destacam-se tecidos com composição de algodão. Quando descartados de forma incorreta, podem levar mais de 10 anos para se decompor. O descarte atual destes resíduos deve ser realizado em aterro industrial, mas muitas vezes o descarte é realizado de maneira incorreta em parques e/ou áreas rurais do município. O reaproveitamento destes resíduos, por processos de reutilização e/ou recuperação, se torna imprescindível na promoção de melhorias no gerenciamento dos resíduos dessas indústrias, reduzindo o impacto ambiental. Dentro das tecnologias ambientais reconhecidas, a síntese de carvão ativado a partir de resíduos industriais têxteis torna-se uma alternativa promissora. Neste sentido, este projeto teve como objetivo a transformação de resíduos industriais de tecido de algodão em carvão ativado por pirólise, diversificando metodologias de impregnação e sua aplicação na adsorção de corante industrial utilizado em indústrias têxteis no processo de beneficiamento de tecidos de algodão. Os carvões foram produzidos com e sem ativação química com ácido fosfórico e hidróxido de sódio. O carvão que apresentou o melhor resultado foi o ativado com ácido fosfórico, seguido pelo carvão ativado com hidróxido de sódio, já o carvão sem ativação não apresentou resultado satisfatório.

Palavras-chave: Tecnologias Ambientais, Resíduos de tecido de algodão, Pirólise, Resíduos Industriais Têxteis

ABSTRACT

Cotton fabric waste originating from the clothing industry is recognized, within the branches of Brazilian industrial activities, as one of the biggest environmental pollutants, in view of the high volume of waste generation with few reuse solutions, most of which are destined for legal and even illegal disposal in Brazil. The Apucarana region is considered the largest national producer of caps and currently accounts for 25% of clothing production in Paraná. Among the fabrics used, fabrics with cotton composition stand out. When discarded incorrectly, they can take more than 10 years to decompose. The current disposal of these generated waste must be carried out in an industrial landfill, but often the disposal is carried out incorrectly in parks and/or rural areas of the city. The need to search for alternatives for the reuse of these wastes, through reuse and/or recovery processes, becomes essential in promoting improvements in the management of waste from these industries, benefiting the reduction of environmental impact. Within the recognized environmental technologies, the synthesis of activated carbon from textile industrial waste becomes a promising alternative for the destination of this waste. This project aimed to apply environmental technologies for the transformation of industrial waste from cotton fabric through the synthesis of activated carbon by pyrolysis, diversifying impregnation methodologies and your aplication in the adsorption of industrial dye used in textile industries in the process of processing of cotton fabrics. The carbons were produced with and without chemical activation with phosphoric acid and sodium hydroxide. The charcoal that showed the best result was activated with phosphoric acid, followed by activated charcoal with sodium hydroxide, while charcoal without activation did not show satisfactory results.

Key-Words: Environmental Technologies, Cotton Fabric Waste, Pyrolysis, Textile Industrial Waste

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura química da α-celulose.....09

Figura 02: Diagrama esquemático de obtenção de um CA.....09

Figura 03: Etapas da cinética de adsorção.....15

Figura 04: Estrutura química de um azo corante.....17

Figura 05: Estrutura química do corante Remazol Amarelo Ouro RNL.....18

Figura 06: Equipamentos utilizados em ensaios batelada.....19

Figura 07: Amostra de tecido de algodão.....20

Figura 08: Etapas para a síntese do CA de resíduos de tecido de algodão.....23

Figura 09: Sistema reacional da pirólise 24

Figura 10: Ensaio de adsorção do corante através dos CATs.....25

Figura 11: Análise termogravimétrica do tecido de algodão.....26

Figura 12: Análise termogravimétrica do tecido de algodão.....26

Figura 13: DRX do CAT Controle.....33

Figura 14: DRX do CAT-Ácido.....34

Figura 15: DRX do CAT- Básico.....34

Figura 16: Micrografias dos CAT – Controle (35x, 180x, 900x).....35

Figura 17: Micrografias dos CAT – Ácido (35x, 180x, 900x).....36

Figura 18: Micrografias dos CAT – Ácido (35x, 180x, 900x).....36

TABELAS

Tabela 01: Evolução do desenvolvimento tecnológico em indústrias têxteis.....06

Tabela 02: Processamento do algodão para fabricação de malha.....06

Tabela 03: Composição química das fibras de algodão.....08

Tabela 04: Corantes têxteis e suas principais características.....16

Tabela 05: Reagentes e Materiais empregados para síntese do CA.....16

Tabela 06: Nomenclatura das amostras realizadas.....24

Tabela 07: Resultados obtidos de teor de sólidos totais.....29

Tabela 08: Rendimento dos CATs.....31

Tabela 09: Resultados da Remoção de absorbância a 410nm.....37

NOMENCLATURA E ABREVIAÇÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Braunner Emmet Theller
CAT	Carvão Ativado de Tecido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raio X
DTG	Diferencial termogravimétrico
FA	Fibra de Algodão
IAT	Instituto de Água e Terra
mCA-PIR	Massa de Carvão Ativado
mPR-PIR	Massa de Precursor
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	Unidade de medida em comprimento de onda nanômetro
TG	Análise Termogravimétrica
TGA	Análise Termogravimétrica
U.S.EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS 3
2.1 Objetivo geral 3
2.2 Objetivos Específicos 3
3 JUSTIFICATIVA 4
4 REFERENCIAL TEÓRICO 5
4.1 Resíduos Têxteis 5
4.2 Algodão 8
4.3 Legislação 9
4.4 Carvão Ativado produzido por processos de pirólise 10
4.5 Adsorção 12
4.6 Remoção da cor de efluentes por adsorção 15
5 MATERIAIS E MÉTODOS 18
5.1 Preparo e Caracterização das amostras de tecido de algodão 18
5.1.1 Determinação de umidade e teor de sólidos totais das amostras 19
5.1.2 Análise termogravimétrica 19
5.2 Síntese do Carvão Ativado por pirólise 20
5.2.1 Preparo do Precursor 21
5.2.2 Estabilização/Pré tratamento 21
5.2.3 Síntese do Carvão Ativado 22
5.2.4 Carvão Ativado 22
5.3 Caracterização das amostras de carvão ativado 23
5.3.1 Análise textural (BET) 23
5.3.2 Difração de Raio X (DRX) 24
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 24

5.4 Adsorção - Aplicação em efluentes sintéticos 25
6 RESULTADOS 27
6.1 Resultados da Caracterização das amostras de tecido de algodão 27
6.1.1 Umidade e teor de sólidos totais 27
6.1.2 Análise Termogravimétrica 27
6.2 Resultados da Síntese do Carvão Ativado por Pirólise 28
6.3 Resultados da Caracterização dos CATs 29
6.3.1 Análise Textural (BET) 29
6.3.2 Difração de Raio X (DRX) 30
6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 32
6.4 Resultados do Teste de Adsorção 34
7 CONCLUSÃO 36
REFERÊNCIAS 37

1 INTRODUÇÃO

Destino de milhões de toneladas de resíduos de tecido são reconhecidos mundialmente como um problema para o meio ambiente. A maior parte destes resíduos não são reaproveitados, reciclados e/ou reutilizados. Recentemente em reportagem em rede nacional foi exposta à sociedade brasileira a problemática onde milhões de restos de tecidos e peças de roupas são destinados por semana para Acra, capital de Gana na África sendo uma pequena parte negociada e o restante compõe parte da paisagem local. Outros destinos como o Deserto do Atacama no Chile e lixões no Brasil são um dos polos de descarte.

O Brasil é o 10º maior produtor mundial de têxteis, com produção de quase US$ 13 bilhões em 2017 (JUNIOR, 2021). Estima-se a geração de 175 mil toneladas/ano de resíduos da indústria do vestuário, equivalente a uma produção média de 6,7 bilhões de peças ou 1,8 milhão de toneladas/ano em quase 32 mil empresas formais. A região sul representa 29% do total de produção brasileira. No Paraná a média de produção chega a 8,8% da produção nacional (PITTA, 2017).

Além da indústria da confecção do vestuário, tem-se os resíduos de fibras de algodão gerados na industrialização têxtil (COSTA, 2020). A reciclagem destes, no entanto, tem alta demanda energética e a poluição envolvida no reprocesso não o torna econômica e ambientalmente viável. Consequentemente, os destinos são geralmente a incineração e/ou aterros industriais.

A Legislação Brasileira sobre resíduos sólidos provenientes das indústrias está fundamentada atualmente na Política Nacional dos Resíduos Sólidos instituída pela Lei Federal 12.305 de agosto de 2010. Normas Brasileiras foram criadas com o objetivo de classificar tais resíduos entre perigosos e não perigosos. Apesar de a maior parte dos resíduos industriais têxteis possuírem em sua composição agentes químicos originados do petróleo, seu artigo final é muitas vezes considerado resíduo não perigoso.

Complementarmente à Lei Federal, os estados brasileiros possuem sua própria legislação, que complementa e torna obrigatório que as indústrias

cumpram a legislação para fins de licenciamento ambiental. No Paraná o Instituto de Água e Terra é responsável pela regulação destes licenciamentos.

É evidente que existe uma forte necessidade de desenvolver estratégias de reciclagem para a indústria têxtil. Pesquisas anteriores trazem algumas alternativas para a reciclagem mecânica, química, mix de tecnologias e até térmicas (ZONATTI, 2016). O aprimoramento das tecnologias existentes e desenvolvimento de novas tecnologias tem sido estudados visando diminuir ou eliminar o lançamento de contaminantes no solo e corpos hídricos.

O resíduo de tecido de algodão pode ser utilizado como matéria prima para a síntese de carvão ativado, com potencial de utilização em tratamento de efluentes.

A adsorção por carvão ativado (CA) é uma constante atrativa para o tratamento de efluentes por ser uma proposta de investimento inicial baixo, devido à sua simplicidade e facilidade de operação.

Tradicionalmente, a pirólise seguida de ativação física ou química é bastante utilizada. A carbonização ocorre com o aquecimento do material em temperaturas elevadas (até 700 °C), com baixa oxigenação para evitar a combustão completa. Em seguida, as partículas carbonizadas são “ativadas” podendo ser de forma física ou química. A ativação física remove produtos de carbonização formados durante a pirólise, ajudando na abertura dos poros. Na ativação química, alguns ácidos, bases e outros ($NaOH$, H_2SO_4, $ZnCl_2$, H_3PO_4, KOH, K_2CO_3, etc.) desidratam e degradam algumas substâncias existentes, contribuindo no desenvolvimento da porosidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Aplicar alternativas tecnológicas para reaproveitamento de resíduos de tecido de algodão gerados em processo produtivo de indústrias do vestuário da região de Apucarana, por síntese de carvão ativado por pirólise.

2.2 Objetivos Específicos

- Coletar amostras em uma indústria que produz tecido de algodão;
- Caracterizar os resíduos de tecido algodão;
- Sintetizar carvão ativado de resíduos de tecido algodão por pirólise;
- Caracterizar o carvão ativado obtido;
- Realizar a adsorção de efluente sintético utilizado na própria cadeia produtiva da fabricação de tecidos na indústria têxtil (corantes existentes em efluentes líquidos) por carvões ativados obtidos;
- Comparar a ativação do carvão por ácido fosfórico e hidróxido de sódio.

3 JUSTIFICATIVA

A cidade de Apucarana é um polo do setor têxtil com indústrias de beneficiamento de algodão, de tingimento e de vestuário. A gestão dos resíduos industriais é um tema que impacta o setor produtivo, o qual produz uma grande quantidade de resíduos.

A destinação correta dos resíduos têxteis da indústria do vestuário é imprescindível, devido ao impacto ambiental por seu alto volume produtivo. A maioria dos resíduos de tecidos não são reaproveitáveis no processo produtivo da indústria do vestuário e acabam sendo inutilizados. Muitas alternativas ambientais de reciclagem possuem altos custos o que inviabiliza o reaproveitamento e reutilização. A destinação destes resíduos em aterros industriais é a alternativa mais utilizada pela maioria das micro e pequenas empresas.

Os resíduos industriais do vestuário possuem tempo de decomposição relativamente alto. Como exemplo, pode-se citar resíduos de tecido de algodão que podem levar ao menos 10 anos para se decomporem.

Como desafio da retirada destes resíduos do meio ambiente, a proposta deste estudo visa apresentar alternativas de reciclagem química de resíduos têxteis, partindo de resíduos de algodão, através da síntese de carvão ativado por pirólise, impregnados por ácido e base, e sua aplicação no tratamento por adsorção de efluentes contendo corantes.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Resíduos Têxteis

No setor industrial têxtil a gestão ambiental é uma ferramenta importante para se obter ganhos de produtividade com, por exemplo, maior eficiência energética e reutilização de materiais. São necessários investimentos crescentes em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias limpas que minimizem os danos ao meio ambiente, além da adaptação da produção a padrões internacionais de ecoeficiência. Novos negócios ambientais relacionados ao mercado de créditos de carbono e à biodiversidade também apresentam oportunidades (CNI, 2013).

Mesmo com toda evolução da indústria têxtil, o processo produtivo da cadeia têxtil utilizando fibra de algodão como matéria prima, consiste em diversas operações que geram resíduos, desde o processamento de fiação, tecelagem até as confecções, variando estes rejeitos quanto à composição e quantidade.

Dentre as matérias-primas para a fiação e fabricação de malhas, o algodão concorre com o poliéster como a fibra de maior consumo no planeta (BERLIM 2014, apud SCHMITT, J. L., FOLLE, 2021).

Na Tabela 01 pode-se observar a evolução do desenvolvimento tecnológico das indústrias têxteis, através das décadas.

Tabela 01 – Evolução do desenvolvimento tecnológico em indústrias têxteis

Década	Foco	Principais tecnologias aplicadas
1980	Redução do impacto ambiental das indústrias têxteis com foco no tratamento primário de efluentes líquidos.	Processos simultâneos e de alto esgotamento. Início do uso de enzimas para remoção de amido usado para engomar os fios.
1990	Produção mais limpa com foco no tratamento secundário de efluenteslíquidos.	Eliminação de produtos restritos; redução de nitrogênio e enxofre.
2000	Aumento da eficiência produtiva.	Processos compactos; redução de água e consumo de energia.
2010	Foco na sustentabilidade.	Otimização das tecnologias já desenvolvidas; redução de riscos e melhoria do ambiente de trabalho.

Fonte: Adaptado de Amaral; Equipe Técnica MK Química do Brasil Ltda; 2013.

Observa-se na Tabela 02 as entradas e saídas de processo e os resíduos correspondentes, bem como os limites do sistema de produto de uma cadeia de processamento têxtil utilizando como matéria prima o algodão.

Tabela 02: Processamento do algodão para fabricação de malha

Etapa	Produtos e Subprodutos
Materiais de entrada	- Semente de algodão, insumos agrícola, capulho de algodão,gomas, fio de algodão, tecido de malha cru, produtos químicos.
Processo	-Plantio do algodão, processo de fiação, tecelagem de malha, beneficiamento da malha.
Produtos de saída	- Capulho de algodão, fio de algodão, tecido de malha cru, tecido de malha beneficiado.
Resíduos do processo	Resíduos vegetais, embalagens, resíduos vegetais (piolho de algodão), partículas suspensas, fibrilas, sólidos em suspensão, efluentes com corantes.

Fonte: Adaptado de Zonatti, 2016.

A maioria desses resíduos são incinerados ou vão para aterros sanitários. Além de descartes de resíduos têxteis pode-se citar também os resíduos pré e pós consumidor final, cuja destinação se dá geralmente para lixões e aterros sanitários. Algumas alternativas para o descarte são a reciclagem mecânica e a reciclagem química.

A reciclagem mecânica de têxteis é a tecnologia mais empregada há mais de 100 anos (ZONATTI, 2017). Além da empresa francesa Laroche, há também, por exemplo, as empresas espanholas Margasa – Proyectos e Ingeniería Textil S.A., que atuam no mercado global de reciclagem têxtil há mais de 40 ano, e a Masias – Maquinaria S.A., que atua há aproximadamente 20 anos. Também pode-se citar a Soex Group na Alemanha, a Miller Waste Mills nos Estados Unidos, a Vizyon Tekstil na Turquia, dentre outras. Os processos de reciclagem possuem em comum uma linha de produção seguindo o fluxograma: picotagem dos resíduos têxteis (para diminuição de seu tamanho e máxima uniformização) e posterior desfibragem deste material.

Como alternativas à reciclagem mecânica, a reciclagem química acaba servindo como uma ferramenta estratégica de competitividade. É justamente neste nicho que as indústrias buscam diferenciar-se de suas concorrentes, realizando um processo novo, particular e sigiloso. Empresas que atuam na reciclagem química como a BASF, DuPont, Teijin, dentre outras, desenvolvem métodos direcionados ao processamento dos resíduos de fibras sintéticas, como o poliéster e a poliamida. Isto porque as constantes flutuações do preço do petróleo justificam investimento em estudos dirigidos para a reciclagem de polímeros, tornando o preço do plástico reciclado até 40% mais baixo do que o plástico virgem. Nem toda frente de reciclagem química é competitiva, como no caso da reciclagem química de carpetes, onde ocorre a extração da poliamida de alto valor agregado dos resíduos por meio de solventes, como álcoois alifáticos, fenóis de alquilo e ácido clorídrico (WANG, 2006).

Em 2020, a produção de carvão ativado por pirólise de resíduos têxteis 100% algodão, e sua aplicação no tratamento de efluentes líquidos de processos de tingimento foi estudada (COSTA, 2020). Os ensaios de adsorção com corante Novacron Vermelho S-B (efluente sintético), utilizado como adsorbato devido o seu alto consumo na cadeia produtiva têxtil, ocorreram por

12h e o resultado obtido foi uma remoção máxima de 75,41% para o carvão ativado obtido, enquanto o carvão comercial utilizado para comparação foi de 65,36%.

4.2 Algodão

Cerca de 24% da necessidade total da indústria do setor têxtil (produção de vestuário) são provenientes das fibras de algodão. As demais fibras têm origem em diversas composições sintéticas (SANDIN; PETERS, 2018).

A composição química das fibras de algodão (FAs) varia conforme a espécie do algodoeiro (*Gossypium* L.), características do ambiente de crescimento (solo, temperatura, disponibilidade de água, etc.) e maturidade (quanto mais imatura a fibra, menor a disponibilidade de celulose) (HSIEH, 2006). A Tabela 03 relaciona os principais componentes de uma FA.

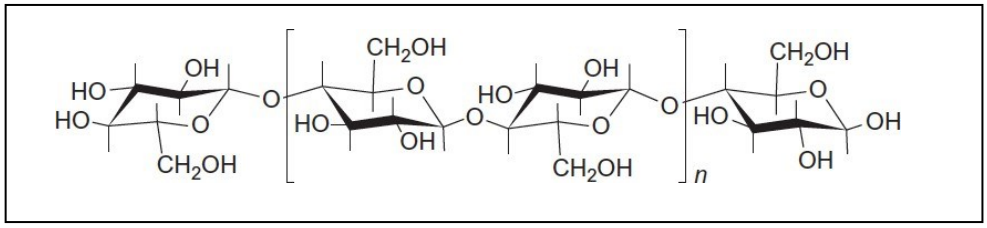
Tabela 03 – Composição química das fibras de algodão

Componente	Quantidade (%, em base seca)
α-celulose	88,0 – 96,5
Proteínas	1,0 – 1,9
Ceras	0,4 – 1,2
Pectinas	0,4 – 1,2
Inorgânicos	0,7 – 1,6
Outros	0,5 – 8,0

Fonte: Adaptado de HSIEH, 2006.

Observa-se que componente mais abundante é a α-celulose, cuja molécula possui em sua estrutura, prioritariamente o grupo hidroxila (-OH). Esta característica permite vasta interações moleculares conferindo resistência mecânica e beneficiamento dos tecidos como o tingimento e acabamento (COSTA, 2020). Na Figura 01 tem-se a ilustração da estrutura química da α-celulose:

Figura 01 – Estrutura química da α-celulose



Fonte: Adaptado de COSTA, 2020.

A α-celulose é considerada ecológica devido à sua biodegradabilidade simples por um oriunda de matéria prima renovável (SUHAS *et al*, 2016).

4.3 Legislação

Segundo a Lei Federal 12305 de 12 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, resíduo sólido é definido como:

> "(....) material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d´água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível"

Segundo a norma ABNT 10.004:2004- Classificação de Resíduos Sólidos, os mesmos podem ser divididos em 2 grandes classes. São eles:

i) Resíduos Perigosos (classe I) definidos como aqueles que por suas características podem apresentar riscos para a sociedade ou para o meio ambiente. Possuem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e/ou patogenicidade;

ii) Resíduos Não- Perigosos (classe II), não apresentam nenhuma das características acima, podendo ainda ser classificados em dois subtipos:

- Classe II-A não inerte. São considerados aqueles que não sem enquadram no item anterior, classe I, nem no próximo item, classe II-B. Geralmente apresenta alguma dessas características: biodegradabilidade, combustibiliade e solubilidade em água.
- Classe II-B inerte. São considerados aqueles que, quando submetidos ao contato com água destilada ou desionizada, a temperatura ambiente, não tiverem nenhum dos seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, com exceção da cor, turbidez, dureza e sabor.

No estado do Paraná, pode-se citar a Lei Estadual 12.493 de 05 de fevereiro de 1999 que estabelece princípios, procedimentos, normas e critérios referentes à geração, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final dos resíduos sólidos, visando controle de poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais.

São exemplos de resíduos sólidos provenientes do setor de confecção têxtil: resíduos de retalhos e aparas de tecido, fios, linhas, plásticos, papel e papelão.

4.4 Carvão Ativado produzido por processos de pirólise

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos com elevada área superficial e adequados para aplicação em processos de adsorção. disponíveis entre as tecnologias de controle ambiental (COSTA, 2020). Comumente utiliza-se o carvão ativado (CA) como material adsorvente devido à sua alta capacidade de adsorção decorrente principalmente de sua estrutura porosa e altos valores de área superficial, além de possuir boa eficiência. Além disso, a adsorção em carvão ativado é citada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA) como uma das melhores alternativas.

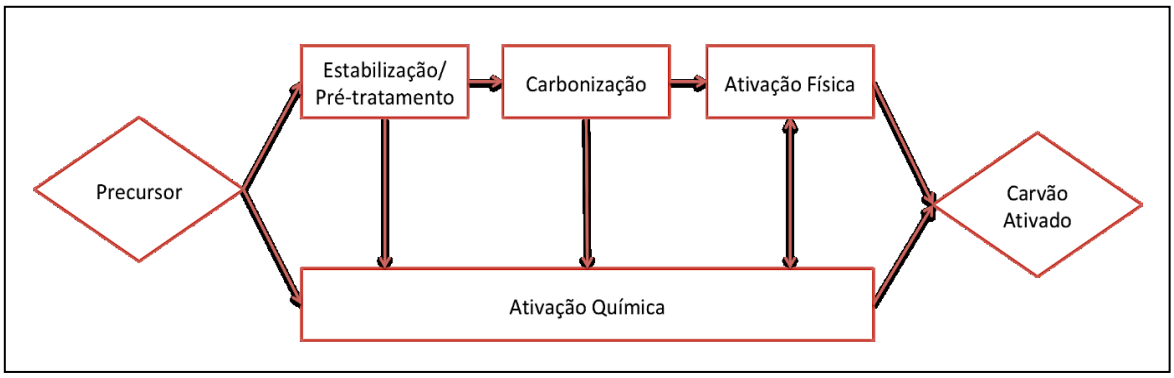
A utilização de carvão ativado, produzido a partir de materiais carbonáceos é mais amplamente difundida para a remoção de substâncias orgânicas de corpos d'água (WORCH, 2012).

Carvões ativados sintetizados por processos de pirólise são fabricados a partir do precursor, ou seja, o material definido a ser utilizado, através das etapas de estabilização/pré-tratamento, carbonização e ativação física ou química ou a combinação entre estes (COSTA, 2020).

Por meio da ativação física, um material é em primeiro lugar pirolisado a temperaturas acima de 500 ºC) e, em seguida, ativado por tratamento térmico com algum agente de ativação (ar, dióxido de carbono e vapor de água) a uma temperatura elevada (700-900 ºC). No caso da ativação química, o precursor é tratado com produtos químicos específicos e em seguida pirolisado (ROMÁN *et al.*, 2013). As ativações são comuns para melhorar a eficiência energética do processo a fim de diminuir os custos de produção, tendo em vista que a síntese clássica consome níveis elevados de energia nas etapas de calcinação, carbonização e ativação.

A Figura 02 apresenta um diagrama de blocos com as etapas para obtenção de carvões ativados sintetizados por pirólise:

Figura 02 – Diagrama esquemático de obtenção de um CA



Fonte: Adaptado de YUE e ECONOMY, 2016

Tratando-se de precursores de origem de têxtil, como o caso dos tecidos de algodão, a estabilização/pré-tratamento é uma etapa crítica para o processo de pirólise, uma vez que os tecidos e fibras têxteis podem se fundir ou até degradar ao atingirem elevadas temperaturas. No algodão, as fibras celulósicas, durante a impregnação com soluções aquosas de retardadores de

chama (ácidos de Lewis, ácidos fortes, etc.), promovem a desidratação mais rápida e a temperaturas mais baixas e reduzem a chance de produção de levoglucosano, marcador atmosférico da queima de biomassa e subproduto indesejado (YUE; ECONOMY, 2016). A aplicação de ácido fosfórico (H_3PO_4) como retardador de chama em fibras celulósicas foi bem sucedida em trabalhos de ativação de carvão de fibras celulósicas de resíduos têxteis (COSTA, 2020). No caso de resíduos de fibras de algodão tratados com ácido fosfórico (H_3PO_4), houve interferências positivas nas fibras celulósicas com a formação de éster fosfato a partir dos grupos hidroxilas, permitindo um aumento da estabilidade de de sua estrutura molecular pelo aumento de energia de ativação para decomposição das fibras além de um inchaço na sua estrutura melhorando sua porosidade da estrutura do carvão ativado (NAHIL, WILLIAMS, 2012).

A etapa de carbonização (pirólise) é promovida pelo aquecimento do precursor sob uma atmosfera inerte ou redutora em uma faixa de temperatura que varia de acordo com a sua natureza. O mecanismo predominante da carbonização de fibras celulósicas pode ser compreendido em quatro estágios principais (TANG; BACON, 1964):

- Eliminação da água absorvida entre 25ºC e 150°C;

- Desidratação intramolecular entre 150ºC e 240°C;

- Degradação térmica com quebra das ligações C-O e C-C e formação de H_2O, CO e CO_2 entre 240ºC e 400°C, e

- Quebra das unidades de celulose e repolimerização para a produção de uma estrutura grafítica entre 400 a 700°C.

4.5 Adsorção

A adsorção é um processo de separação em que determinados componentes de uma fase fluida, seja esta líquida ou gasosa, se transferem para a superfície de um sólido. Devido à elevada afinidade do adsorvente por compostos específicos, estes são atraídos para o sólido onde ocorre ligação por

diferentes mecanismos. O processo de adsorção ocorre fundamentalmente no interior de partículas sólidas, em pontos específicos localizados na parede dos sólidos. O fenômeno de adsorção está relacionado ao resultado do balanceamento de forças moleculares presentes na superfície sólida. O fenômeno pode ocorrer de duas maneiras: adsorção física ou química, também conhecido como fississorção e quimissorção (CORREIA, 2017).

Na adsorção física as forças atuantes são forças de Van der Walls, as quais são consideradas uma força de atração, já na adsorção química a ligação do adsorvente com o adsorvato ocorre por ligações químicas.

A área superficial específica do sólido, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio influenciam fortemente o processo de adsorção (NASCIMENTO, 2014).

A área superficial específica possui uma relação direta com a taxa de adsorção. Quanto maior for a área superficial do material adsorvente maior será a disponibilidade da material para adsorver o adsovato.

As propriedades físico-químicas do adsorvente determinam a capacidade e a taxa de adsorção. Além da área superficial específica, pode-se citar o volume específico dos poros, a porosidade, a distribuição do tamanho dos poros, os grupos funcionais existentes no adsorvente e sua natureza.

As propriedades do adsorvato como o tamanho de suas partículas, bem como a polaridade existente também influenciam no processo de adsorção. A temperatura afeta a velocidade de adsorção, pois interfere na energia cinética e mobilidade das espécies do adsorvato. O pH pode determinar a carga de superfície de um adsorvente, governando as interações eletrostáticas entre o adsorvente e adsorvato(NASCIMENTO, 2014).

Devido à sua estrutura porosa e alta área superficial, os carvões ativado são ótimos adsorventes (SOUZA e MACHADO,2020).

Com a busca de novos produtos que sejam de baixo custo e sustentáveis, tem-se estudado novas matérias primas para fabricação de carvão ativado. Os carvões ativados podem ser sintetizados através de resíduos industriais que contenham fontes carbonáceas, como resíduos agroindustriais e têxteis.

A cinética de adsorção é considerada como a taxa de remoção de um adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, considerando a transferência

de massa de um ou mais componentes existentes em um líquido para o interior do adsorvente (NASCIMENTO, 2014). A dinâmica da adsorção pode ser descrita por três etapas:

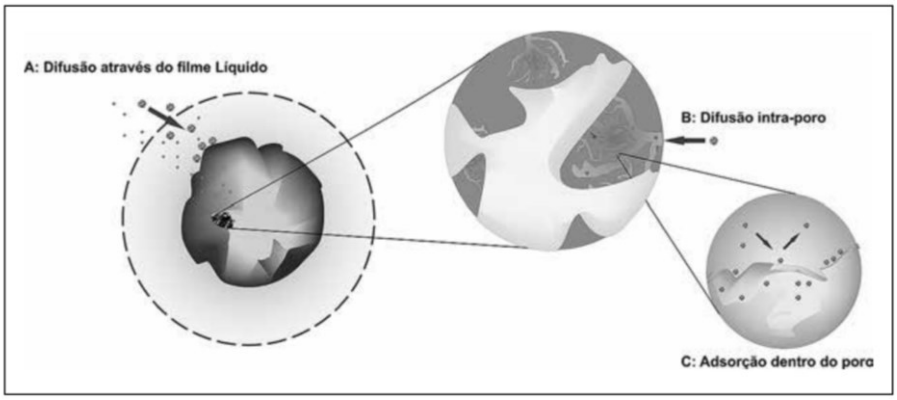
1º transporte do soluto da fase fluida para a camada mais próxima a superfície externa do sólido;

2º difusão do soluto para dentro dos poros do adsorvente, com exceção de uma pequena quantidade já adsorvida na superfície mais externa da partícula e, paralelamente, transporte de massa intrapartícula;

3º adsorção do soluto na superfície dos poros interiores e espaços capilares do adsorvente.

Este mecanismo está representado na Figura 03.

Figura 03: Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento et al.,2014.

O início da adsorção apresenta uma taxa de transferência de massa mais alta, o que pode ser explicado pela grande disponibilidade de sítios ativos. Após o estágio inicial, forças de caráter repulsivo começam a existir entre as moléculas do adsorvato na fase fluida e o adsorvente após um determinado tempo. Nessa última etapa, a adsorção ocorre de forma mais lenta à medida que ocorrre a diminuição da disponibilidade de sítios de adsorção. Quando a superfície do sólido atinge a saturação, a taxa de adsorção começa a ser controlada pela velocidade de transferência do adsorvato para os sítios ativos localizados no interior do adsorvente. A última etapa é considerada uma reação em equilíbrio (Nascimento *et al*.,2014).

4.6 Remoção da cor de efluentes por adsorção

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece os padrões de lançamentos de efluentes em sua Resolução Nº 430 (2011). O parâmetro principal determina que todo lançamento deverá manter as características originais do corpo hídrico receptor. Alguns efluentes possuem em suas características o grande desafio de retirar os corantes aos quais deverão estar de acordo com os parâmetros estabelecidos antes do destino em corpo hídrico. Sob essa perspectiva, métodos específicos de tratamento devem ser empregados para esse fim.

Em relação ao método de aplicação na indústria os corantes mais usuais são classificados entre ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, dispersos, reativos, vat ou sulfurosos (GURSES et al., 2016). Na Tabela 04 pode-se observar a característica de cada um deles (Guaratini e Zanoni, 2000).

Tabela 04 – Corantes têxteis e suas principais características

Classe dos corantes	Caracteristicas
Ácidos	Corantes aniônicos, solúveis em água
Básicos	Corantes catiônicos
Diretos	Podem ser aplicados em Soluções aquosas, direto sobre as fibras em banhos neutros e alcalinos, sem tratamento preliminar
Dispersos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensão.
Reativos	Contém grupos reativos capazes de formar ligações com as fibras celulósicas.
A cuba ou Vat	Insolúveis em água. Aplicados na forma solúvel reduzida e oxidados para sua forma original insolúvel.
Sulfurosos	Altamente insolúvel e aplicados após redução com sulfeto de sódio. Apresentam resíduos tóxicos. Baixo preço, boas propriedades de fixação.

Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.

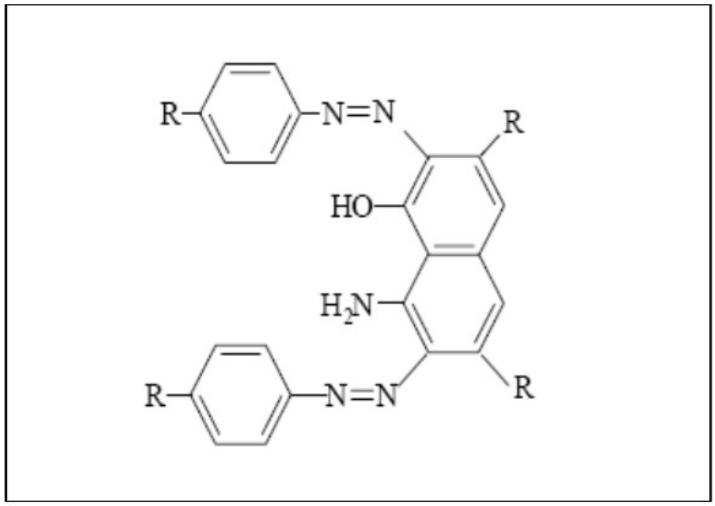
Os corantes reativos contêm grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com os grupos presentes nas fibras do substrato. Já os corantes dispersos, tem suas moléculas transferidas ao substrato por dispersões

finas, mesmo sendo insolúveis em água. Os corantes ácidos são sais orgânicos de base sulfônica (sais de sódio) aplicáveis a certos tipos de fibras (poliamida, lã, seda, e polipropileno) e a misturas dessas com outras, como algodão e poliéster. Os corantes básicos (ou catiônicos) possuem cátion amônia (NH_4^+). Os corantes diretos, também chamados de aniônicos possuem afinidade com fibras celulósicas. Os corantes vats, são pigmentos convertidos a corantes solúveis por meio de uma redução em solução alcalina e possuem afinidade por algodão.

Com relação aos pigmentos, a classificação se dá quanto à sua natureza, podendo ser classificados como pigmentos orgânicos (azo, antraquinonas, dioaxazinas, quinoftalonas) e pigmentos inorgânicos (brancos, pretos, coloridos ou diversos).

O Corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150% da marca Dystar (número CAS- 94158-82-4) é uma preparação de corantes reativos azóicos. Pertencentes a uma família de corantes mais utilizados no ramo da Indústria têxtil em seus processos de beneficiamento de tecidos vem sendo um produto químico comumente aplicado no tingimento de fibras de tecidos. A estrutura química de um azo corante (ligações -N=N-) tem em sua estrutura cadeias carbônicas conforme exposto na Figura 04 (KUNZ et al, 2002):

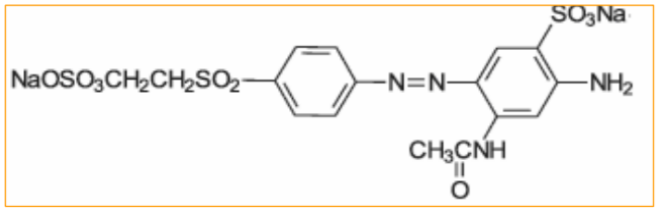
Figura 04: Estrutura química de um azo corante



Fonte: KUNZ et al, 2002

O corante azo utilizado neste trabalho como efluente sintético tem em sua fórmula molecular ($C_{16}H_{13}O_{10}S_3N_4Na_2$) de massa molar de 550g/mol, solubilidade maior que 100g/L a 25ºC com pH entre 5 a 9 em água e sua representação pode ser vista na Figura 05:

Figura 05: Estrutura química do corante Remazol Amarelo Ouro RNL



Fonte: KUNZ et al, 2002

Sua Característica é um pó vermelho escuro e em solução sua tonalidade torna-se um líquido amarelado vivo.

Na indústria têxtil os corantes sintéticos são responsáveis por uma parte da carga poluidora dos efluentes com potencial de contaminação da fauna do meio aquático afetando processos de fotossíntese e oferecendo riscos toxicológicos à saúde humana, como sensibilização da pele e vias respiratórias (KUNZ *et al*, 2002*).*

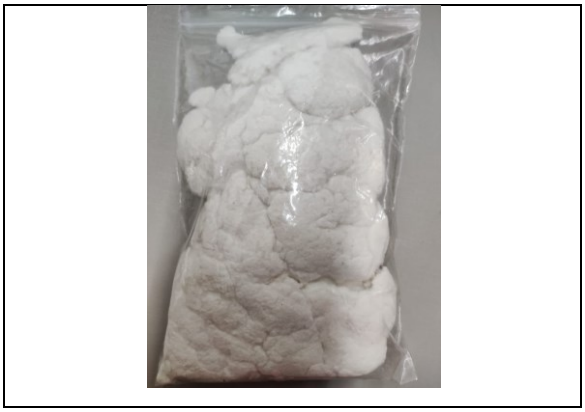
O processo de tratamento de efluentes têxteis por adsorção é bastante utilizado na remoção de corantes industriais. São consideradas metodologias não destrutivas além de serem conhecidas pela eficiência, simplicidade e pelo baixo custo.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Preparo e Caracterização das amostras de tecido de algodão

Amostras de tecido de algodão foram obtidas a partir do processo de industrialização e acabamento de tecidos de algodão, em indústria têxtil localizada na região Norte do estado do Paraná. Na Figura 07 apresenta a amostra de tecido de algodão previamente lixado:

Figura 07: Amostra de tecido de algodão



Fonte: Autora, 2022

As amostras foram homogeneizadas e acondicionadas em embalagens plásticas.

Os reagentes e materiais utilizados nos experimentos durante o desenvolvimento dos trabalhos encontram-se listados na Tabela 05, com seus respectivos graus de pureza e fabricante:

Tabela 05 – Reagentes e materiais empregados para síntese do carvão ativado.

Reagente/Material	Pureza (%)	Fabricante
Tecido de Algodão	100	Paranatex
Hidróxido de Sódio - NaOH em micropérola	P.A	NEON
Ácido Fosfórico- H_3PO_4	85%	Dinâmica
Ácido Clorídrico- HCl	37%	Synth

Fonte: Autora, 2022

5.1.1 Determinação de umidade e teor de sólidos totais das amostras

A análise do teor de sólidos/umidade serve para determinar a quantidade de água em uma determinada substância e é de extrema importância em diversos processos industriais, pois pode afetar a vida útil, usabilidade, processabilidade e qualidade de um produto.

Uma determinação de teor de sólidos/umidade de forma precisa e reprodutiva grandes vantagens no controle de qualidade nos mais variados setores.

Foram pesados aproximadamente 5g do tecido de algodão e colocados em estufa a uma temperatura regulada a 105°C ± 5°C e as amostras foram acondicionadas em um béquer previamente seco e pesado cobertos com filme metálico de alumínio por 24 horas. Após esse tempo, as amostras foram retiradas da estufa e armazenadas em um dessecador com sílica gel para esfriá-los sob condições controladas de umidade até temperatura ambiente. A pesagem foi realizada em balança semianalítica com precisão de 0,001g da marca Bel Engeneering.

O teor de umidade foi expresso em relação às massas (% m/m) de tecido de algodão em relação à massa inicial utilizando-se a equação proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

O teor de sólidos foi dado através da diferença do teor de umidade baseado em 100% do total da amostra inicial.

5.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) permite medir a variação de massa de uma substância submetida a uma elevação controlada de temperatura. A partir da derivada primeira da curva TG obtém-se a curva termogravimétrica derivada ou DTG. Na DTG, a derivada da curva de variação de massa em relação ao tempo ou temperatura, dm/dt ou dm/dT, respectivamente, é registrada em função do tempo ou temperatura. Neste caso, uma série de picos é obtida de acordo com as etapas de perda ou ganho de massa. Patamar horizontal na curva TG corresponde a patamar similar na curva DTG, uma vez que dm/dt = 0. Ponto de máximo na curva DTG (temperatura de pico) é obtido quando a curva

TG apresenta inflexão no estágio em que a variação de massa ocorre mais rapidamente (Wendlant, 1986; Ford, Timmins, 1989).

O ensaio de análise termogravimétrica foi realizado utilizando um aparelho STA 449 F3 Jupiter da Netzch com análise dos compósitos entre 20 - 500°C sob uma taxa de 20°C/min em atmosfera de N_2, utilizando cerca de 10mg de amostra, para análise da estabilidade térmica das fibras. As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C, utilizando termobalança modelo TGA 50 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de ar (50 $mL.min^{-1}$), razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, utilizando cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 3 mg. Para avaliar a influência da razão de aquecimento sobre a decomposição térmica das amostras, foram utilizadas razões de aquecimento de 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10 e 30 °C min^{-1}.

5.2 Síntese do Carvão Ativado por pirólise

A Figura 08 apresenta o fluxograma geral das etapas e procedimentos para a síntese do carvão ativado do resíduo do algodão por pirólise:

Figura 08: Etapas para a síntese do CA de resíduos de tecido de algodão

Fonte: Autora (2020).

5.2.1 Preparo do Precursor

As amostras de tecido de algodão foram submetidas à secagem a uma temperatura de 110ºC por 24h e reservadas para a etapa de Estabilização/Pré tratamento.

5.2.2 Estabilização/Pré tratamento

O pré-tratamento consistiu na impregnação do tecido com ativadores, e uma amostra sem ativação.

A primeira amostra foi considerada tecido de algodão sem impregnação denominada de amostra de controle. Para a segunda amostra foi considerado o tecido de algodão impregnado com H_3PO_4 (25% m/m). A terceira e última foi considerado o tecido de algodão impregnado com NaOH (25% m/m). Na Tabela 06 segue a nomenclatura das amostras e respectivos carvões ativados de tecido obtidos:

Tabela 06– Nomenclatura das amostras realizadas

Precursor	**Tecido de Algodão**	**Carvão Ativado de Tecido**
Amostras de controle (sem impregnação)	Amostra 1	CAT- Controle
Amostras impregnadas com H_3PO_4 (25% m/m)	Amostra 2	CAT-Ácido
Amostras impregnadas com NaOH (25%m/m)	Amostra 3	CAT-Básico

Fonte: Autora, 2022

As amostras foram pesadas inicialmente e, para as amostras impregnadas foram submetidas em uma razão 1:5 (1g de amostra para cada 4 gramas de precursor) por 24h. Após esse tempo, as mesmas foram secas em estufa a 105ºC +- 5ºC por 24h. Após o tempo decorrido as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente em um dessecador com sílica gel.

5.2.3 Síntese do Carvão Ativado

As amostras foram submetidas à pirólise em um forno mufla em reator de aço inox com tampa a temperaturas elevadas (até 500 °C) por 4 horas, com baixo teor de oxigênio 100mL/min (COSTA, 2020). Na figura 09 segue o sistema reacional da pirólise utilizada para obtenção dos CATs:

Figura 09: Sistema reacional da pirólise

Fonte: Autora, 2022

Para a inertização da atmosfera foi adicionado nitrogênio (N_2) a uma vazão de 100mL/min durante 20 minutos. A temperatura foi elevada a uma taxa de 5 ºC/min até 500ºC com permanência de 2h nessa temperatura. O resfriamento partiu de 500ºC dentro de um dessecador até o alcance da temperatura ambiente.

5.2.4 Carvão Ativado

As amostras obtidas foram trituradas após a pirólise e submetidas à lavagem exaustivamente para a neutralização do pH.

A lavagem do carvão ativado com precursor ácido foi realizada com a adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L. Já o carvão ativado com precursor básico foi lavado com a adição de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol/L e em seguida, foi utilizada água destilada até pH entre 6 e 8.

O excesso de água foi retirado da suspensão de carvão com o auxílio de uma bomba a vácuo de marca Tecnal modelo TE-0582 e papel de filtro qualitativo com abertura média de poros de 8 micrômetros e diâmetro de 9 cm. As amostras foram secas em estufa a 105ºC+-5ºC entre 24h a 36 h e o resfriamento realizado em dessecador.

5.3 Caracterização das amostras de carvão ativado

O rendimento da pirólise foi calculado pela relação entre a massa de carvão ativado (mCA-PIR) antes da lavagem e a massa de precursor alimentado (mPR-PIR) alimentado na mufla.

5.3.1 Análise textural (BET)

A análise de área superficial pelo método BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, consiste na realização de medidas da área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra. Utiliza-se um gás inerte, geralmente o nitrogênio, gás que apresenta baixa interação com as moléculas da amostra sólida. A análise é realizada em temperaturas de condensação do nitrogênio a fim de se obter valores detectáveis de adsorção. O resultado da interação física entre o gás e amostra são apresentados na forma de isotermas de BET através de modelos aplicáveis ao comportamento da interação.

A área superficial e o volume total de poros dos adsorventes foram avaliados pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) respectivamente através da adsorção de N_2 utilizando analisador da marca Quantachrome a temperatura ambiente de 25ºC. Tal análise é importante o estudo da área textural dos carvões e a distribuição de volume dos poros, a fim de determinar a área superficial específica dos materiais obtidos.

5.3.2 Difração de Raio X (DRX)

A Difratometria de raios X é uma técnica analítica utilizada para determinar a estrutura atômica e molecular de um material (Porto, 2019). A caracterização da estrutura cristalina se dá a partir dos feixes difratados sobre os átomos presentes em uma rede cristalina, sendo possível representar a densidade dos elétrons existentes na estrutura.

A análise de difração de Raios-X foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD - 7000 operado a 30 kV e 30 mA, com fonte de Cu Kα (λ = 0.154 nm) e filtro de Ni. A aquisição de dados foi realizada no intervalo de 2θ variando de 5 a 90º a uma velocidade de 0,02º.s^{-1}, no laboratório multiusuário de Londrina da UTFPR.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para se conhecer a morfologia, o tamanho, a porosidade e os defeitos das superfícies de uma amostra. Esta caracterização se dá através da incidência de feixes de elétrons incidentes sobre a amostra, capazes de interagir com os átomos presentes na superfície da amostra e formarem sinais captados pelo aparelho, reproduzindo imagens bidimensionais a até tridimensionais capazes de serem identificados elementos que, se comparados com padrões atômicos, são identificados.

As análises foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6010 acoplado com Sistema de EDS, com detector de elétrons secundários e energia incidente de 3 kV. As amostras precisaram primeiramente ser recobertas por uma fina camada de ouro e paládio (Au-Pa) para evitar o carregamento da amostra com o feixe de elétrons.

O recobrimento das amostras foi realizado em metalizadora da marca Denton Vaccum, modelo Desk V, por 1 minuto, numa corrente de 30 mA e pressão do ambiente de 0,05 Torr. Os equipamentos estão localizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Sorocaba - SP.

5.4 Adsorção - Aplicação em efluentes sintéticos

Os experimentos em laboratório podem ser realizados através de experimentos envolvendo batelada e coluna de leito fixo ou expandido. Nos ensaios em batelada, utiliza-se volume fixo de solução a ser tratada, obtendo-se informações de cinética, equilíbrio de adsorção e termodinâmica (NASCIMENTO, 2014). Alguns equipamentos são utilizados para tais experimentos considerados desde sistemas mais simples ao mais complexo.

A vantagem de se trabalhar com adsorção em batelada é a facilidade de execução e o baixo custo envolvido na montagem do sistema. Por esses motivos o ensaio de adsorção escolhido foi de batelada.

O experimento proposto para verificação do melhor carvão produzido foi o ensaio de adsorção de um efluente sintético produzido com corante Amarelo Ouro Remazol RNL 150% fabricante Dystar com composição de preparados de corantes reativos azóicos.

Os ensaios de adsorção foram fundamentados nos experimentos realizados por Silva *et al.* (2018) e por Tan, Ahmad e Hameed (2009). O ensaio foi executado em béqueres de 50mL contendo uma solução de o corante Amarelo Ouro Remazol RNL com concentração de 0,25g/L. O volume de efluente sintético foi de 25mL com massa do adsorvente de 0,100g, em uma manta agitadora magnética com rotação de 150 rpm. Após tempos de contato desejados (48h e 96h), o sobrenadante foi separado por um filtro de seringa com abertura de 45µm (Kasvi). Na Figura 10 temos a ilustração dos ensaios de adsorção sobre o agitador.

Figura 10: Ensaio de adsorção do corante sobre carvão ativado

Fonte: Autora, 2022

As soluções obtidas foram medidas em um espectrofotômetro UV/VIS no comprimento de onda de $\lambda = 410nm$ e a concentração final da solução foi determinada.

6 RESULTADOS

6.1 Resultados da Caracterização das amostras de tecido de algodão

6.1.1 Umidade e teor de sólidos totais

Os resultados obtidos para umidade e teor de sólidos estão apresentados na Tabela 07.

Tabela 07 – Teor de sólidos totais do algodão

Identificação das amostras	massa inicial (g)	massa final (g)	teor de umidade (%)	teor de sólidos totais (%)
Tecido de algodão (1)	33,76	33,56	3,85	96,15
Tecido de algodão (2)	36,06	35,87	3,96	96,04
Tecido de algodão (3)	37,12	37,01	2,10	97,90
Média	36,64	35,51	3,30	96,7

Fonte: Autora, 2022

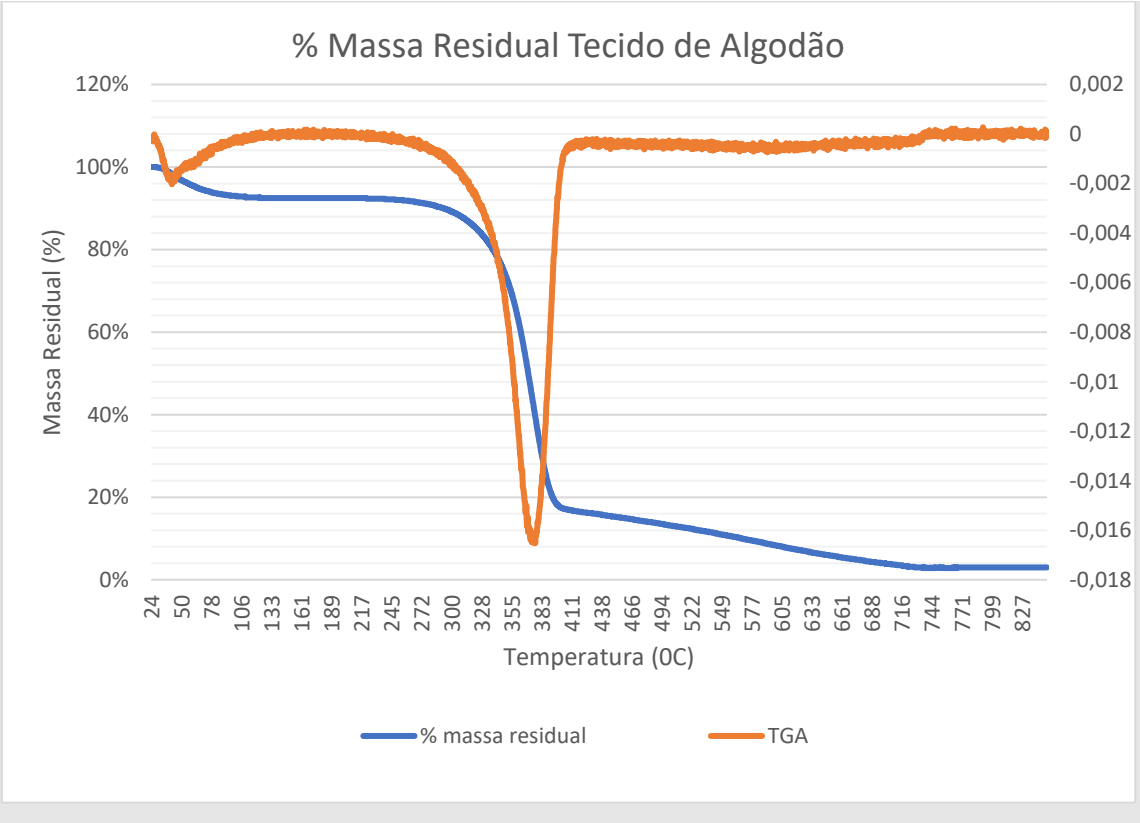
Materiais orgânicos que contêm alto teor de umidade são suscetíveis à contaminação biológica, levando à sua degradação. O baixo teor de umidade encontrado é favorável ao armazenamento do material em grandes escalas para reaproveitamento e também a produção do carvão através do processo de pirólise.

6.1.2 Análise Termogravimétrica

A TGA do tecido de algodão (Figura 10), apresenta uma perda de massa inicial de 6% até a temperatura de 100ºC, correspondente à perda de água na amostra. A segunda perda de massa de 80% do valor inicial, ocorre entre as temperaturas de 270ºC e 400ºC com pico de 373ºC correspondente à degradação térmica da celulose da fibra de algodão, a qual envolve reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas.

Resultado semelhante foi encontrado por Teixeira et al. (2010). Os pesquisadores verificaram esse comportamento de perda de massa no intervalo de ocorre entre 320-400°C sendo manifestada como um único evento principal, refletindo em um pico na curva DTG bastante definido e estreito, conforme observado também no tecido de algodão coletado para síntese do carvão (Figura 11).

Figura 11: Análise termogravimétrica do tecido de algodão.



Fonte: Autora, 2022

Verifica-se uma massa residual em torno de 3% de cinzas no tecido de algodão.

6.2 Resultados da Síntese do Carvão Ativado por Pirólise

O cálculo do rendimento da pirólise foi dado em percentual da relação de massa de carvão ativado antes da lavagem em g (mCA-PIR) e a massa de precursor de carbono alimentado na mufla em g (mPR-PIR). As pesagens foram realizadas em uma balança analítica em todo o processo envolvendo as etapas da pirólise.

O tecido de algodão é um tecido 100% composto de fibras de algodão. O algodão é composto de 94% de celulose, e os outros 6% estão divididos entre cinzas, materiais inorgânicos, ligninas, ceras, dentre outros (CHEREM, 2004).

Os rendimentos obtidos estão apresentados na Tabela 08.

Tabela 08: Rendimento dos CATs

Identificação das amostras	massa inicial (g)	massa final (g)	Rendimento (%)
CAT - Controle	38,09	6,57	17,24
CAT- Ácido	85,02	37,09	43,63
CAT- Básico	96,87	46,95	48,47

Fonte: Autora, 2022

Verifica-se que sob as mesmas condições e utilizando o mesmo precursor, tanto CAT Ácido quanto o CAT Básico apresentaram maior rendimento em relação ao CAT de controle. Pode-se entender que quanto mais drástica a etapa de desidratação e despolimerização, fato identificado na CAT de controle (sem impregnação), menor o rendimento.

O resultado obtido confirma o aumento da estabilidade dos CAT obtidos a partir do tratamento de impregnação antes da transformação dos precursores de origem em carvão sintetizado.

6.3 Resultados da Caracterização dos CATs

6.3.1 Análise Textural (BET)

Os resultados obtidos na análise textural dos CATs são apresentados na Tabela 07.

Tabela 07– Resultados da análise textural.

	Temperatura (ºC)	Duração (min)	Volume do Poro (cm^3/g)	Área Superficial Específica (m^2/g)
CAT - Controle	25,99	298,9	0,1032	84,94
CAT- Ácido	25,61	937,0	0,7500	1029,91
CAT- Básico	25,43	644,0	0,2830	125,54

Fonte: Autora, 2022

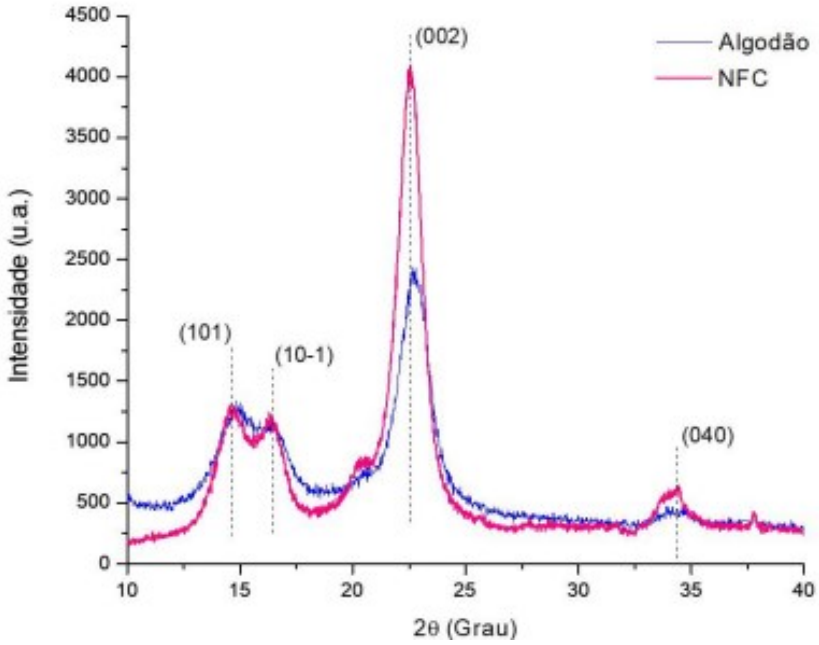
Observa-se que para o CAT- Controle a área superficial está em torno de 84,94m^2/g com um volume de poros de 0,1032 cm^3/g. Já o CAT- Básico os resultados da área superficial (125,54 m^2/g) e volume de poros (0,2830 cm^3/g) torna as características deste CAT superior ao CAT – Controle. Entretanto, o CAT- Ácido apresentou uma alta área superficial com 1.029,91 m^2/g com um volume de poros de 0,7500 cm^3/g valores significativamente superiores aos CAT anteriores, tornando-o um carvão com alto potencial se ser utilizado como adsorvente

Costa (2020) sintetizou um carvão ativo utilizando H_3PO_4 como ativante, e encontrou uma área superficial de 1.096m^2/g com volume de poros de 0,81 cm^3/g, valores próximos aos encontrados neste estudo.

6.3.2 Difração de Raio X (DRX)

Felix et. al (2017) produziram fibra de nanocelulose utilizando como percussor algodão. O DRX pode ser verificado na Figura 12.

Figura 12: DRX do algodão e fibra de nanocelulose.



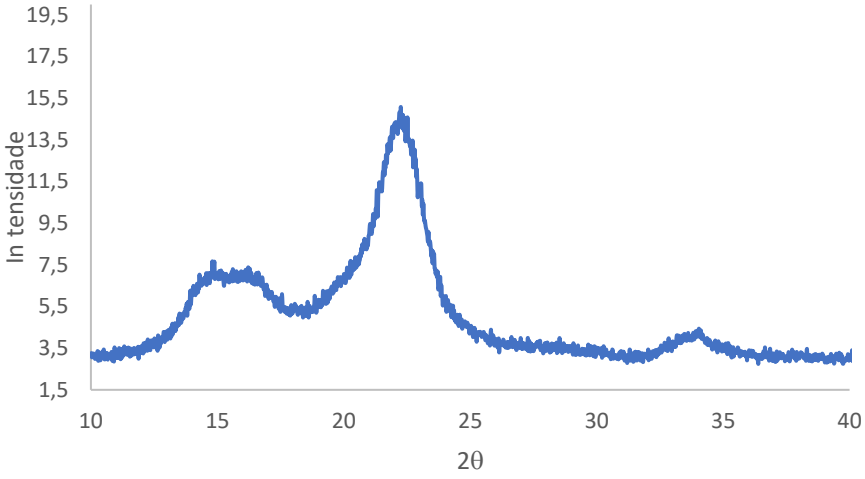
Fonte: Felix et. al. 2017

Observa-se no DRX obtido por Felix e pesquisadores, que o algodão apresenta uma alta cristanilidade apresentando picos caracteristicos da celulose

cristalina. Mesmo comportamento foi verificado por Costa (2020) com tecidos de algodão.

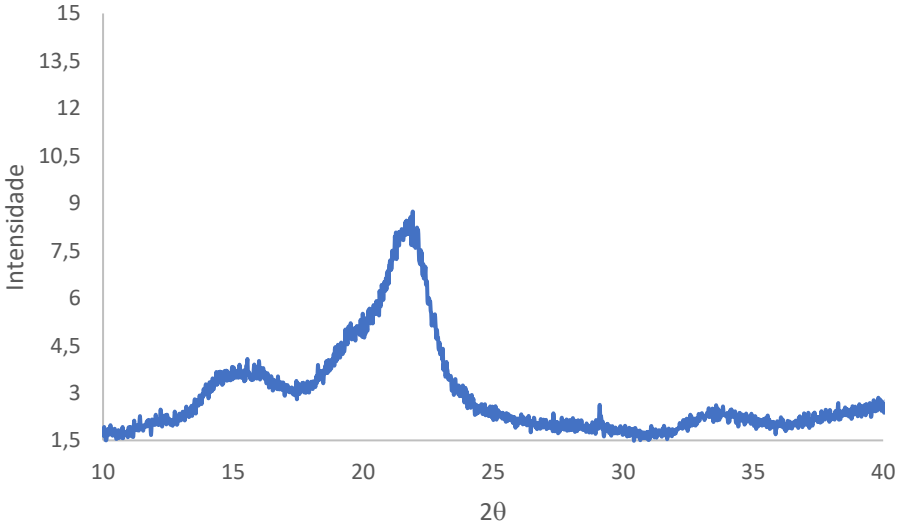
A seguir estão apresentados os DRX obtidos para as amostras de CAT-Controle, CAT-Ácido e CAT-Básico (Figuras 13 a 15).

Figura 13: DRX do CAT Controle.



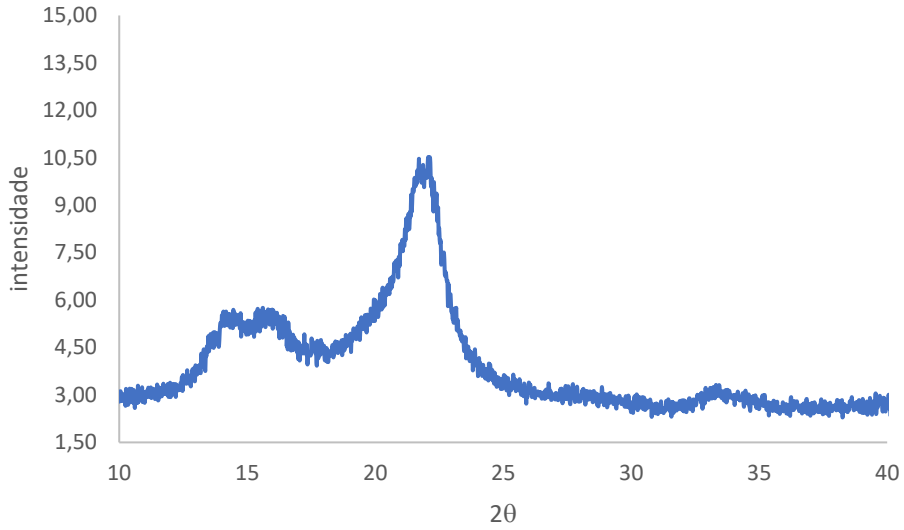
Fonte: Autora, 2022

Figura 14: DRX do CAT-Ácido.



Fonte: Autora, 2022

Figura 15: DRX DRX do CAT-Básico.



Fonte: Autora, 2022

Os três carvões apresentaram picos característicos da celulose, em baixa intensidade. É esperado que a cristalinidade diminua conforme ocorre a formação do carvão quando a pirólise é aplicada em insumos contendo celulose em sua composição (FELIX et al, 2017), e este resultado pode ser verificado com as três amostras de CAT sintetizadas, sendo que a perda da cristalinidade foi maior no CAT-ácido, seguido pelo CAT-básico e pelo CAT-controle.

Pode-se verificar também, que quanto menor a cristalinidade dos carvões obtidos maior foi sua área superficial, demonstrando que a cristalinidade do carvão pode ter relação com a formação de poros e aumento de área superficial.

6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Observa-se que o CAT- Controle originários de tecido de algodão sem nenhum preparo possuem a morfologia de tecidos lisos e com baixo número de poros com as fibras entrelaçadas e alongadas com espaçamentos uniformes, o que explicaria o baixo valor da sua área superficial conforme apresentado em análises BET.

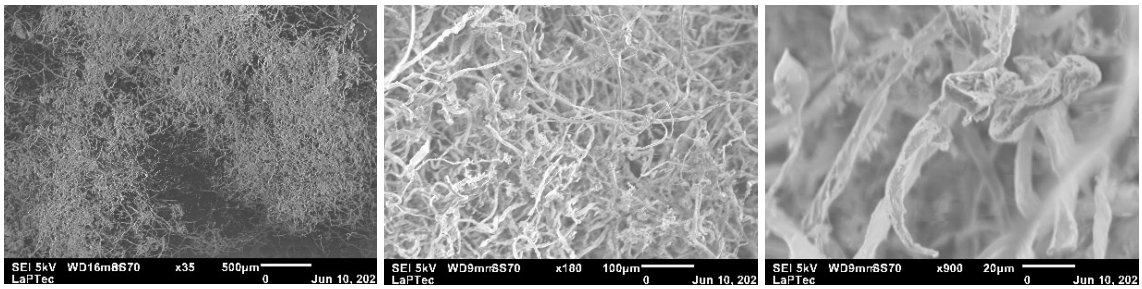
Já para o CAT- Ácido observa-se um aumento de porosidade entre as superfícies das fibras visíveis com espaçamentos entre as fibras proporcionando

grande avanço de materiais adsorventes nas camadas intra e mesoporosas, o que o caracteriza com um potencial superior de adsorção devido sua área superficial.

No CAT - Básico o tratamento realizado tornou a estrutura das fibras com grande quantidade de poros no entanto com pouco espaçamento entre as fibras (fechados).

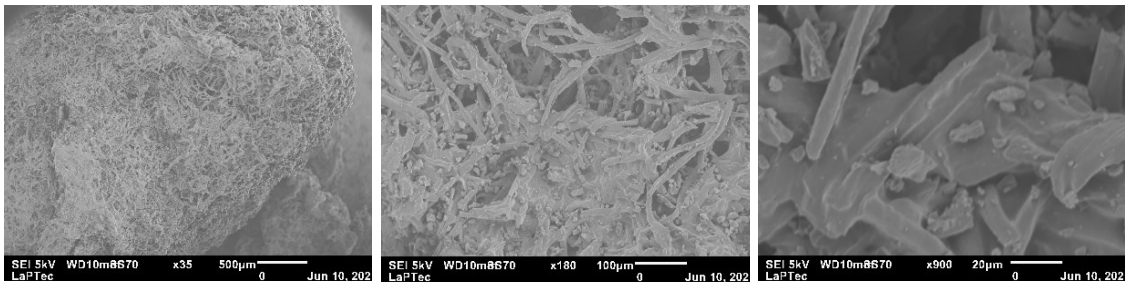
A seguir estão apresentados as MEVs obtidas para as amostras de CaT-Controle, CAT-Ácido e CAT-Básico (Figuras 16 a 18 respectivamente).

Figura 16: Micrografias dos CAT- Controle ((35x, 180x, 900x)



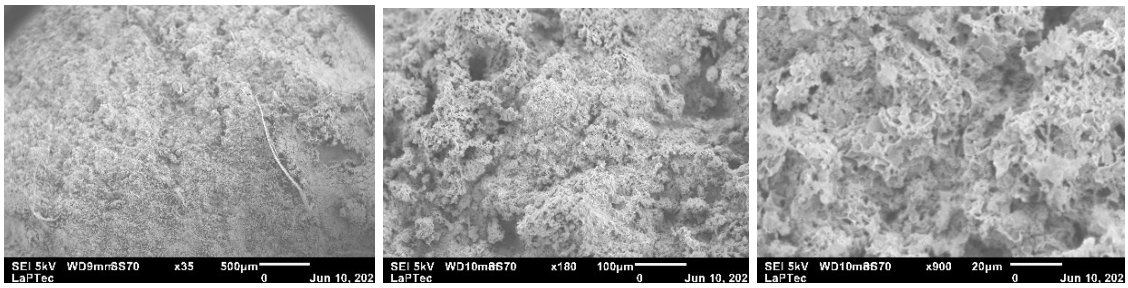
Fonte: Autora, 2022

Figura 17: Micrografias dos CAT – Ácido (35x, 180x, 900x)



Fonte: Autora, 2022

Figura 18: Micrografias dos CAT –Básico (35x, 180x, 900x)

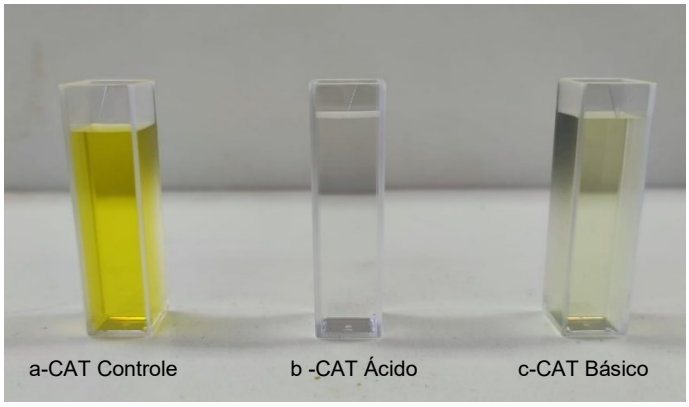


Fonte: Autora, 2022

6.4 Resultados do Teste de Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em triplicatas e após os tempos previamente estabelecidos, os seguinte resultados visuais para os CATs Ácido e CAT-Básico foram obtidos (Figura 18):

Figura 18: Coloração Residual do Corante após adsorção de 96h



Fonte: Autora, 2022

O percentual de do corante em 48h e em 96h está apresentado na tabela 09:

Tabela 09 – Resultados da Remoção de absorbância a 410nm

	% Remoção 48h	% Remoção 96h
CAT - Controle	30%	42%
CAT- Ácido	99%	99%
CAT- Básico	89%	93%

Fonte: Autora, 2022

Comparativamente temos que os CAT- Ácido tiveram uma maior eficiência do que o CAT- Básico. O CAT – Controle obteve um resultado abaixo de 50% de taxa de descoloração do corante em estudo. Em relação ao tempo observa-se que entre uma 48h e 96h não houveram melhoras nas taxas de adsorção. O CAT - Ácido demonstrou uma estabilidade de descoloração durante o tempo.

Os pH das soluções finais variaram entre 6,0 a 7,6 sendo possível identificar que durante o processo de adsorção os carvões mantiveram a carga superficial neutra.

O CAT-Ácido demonstrou-se mais efetivo já que em 48h removeu 99% do corante contido na solução. O mesmo foi seguido pelo CAT-Básico com 89% de remoção e o CAT controle com apenas 30% de remoção.

Esses resultados mostram que a área superficial obtida na síntese do carvão ativado, é de grande importância. Pois quanto maior foi a área obtida, maior foi a remoção de corante.

7 CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar um carvão ativado utilizando resíduo industrial têxtil composto por fibras 100% algodão através da metodologia de ativação física e química.

A síntese demonstrou-se um processo eficiente mas complexo, pois foi necessária muitas lavagens no carvão até conseguir que o mesmo mantivesse um pH neutro.

Foi comprovado um aumento na estabilidade e disponibilidade do carbono fixo no resíduo de fibra de algodão mediante impregnação de hidróxido de sódio e ácido fosfórico em relação ao carvão sem ativação química. Todos os carvões produzidos (CAT) apresentaram características físico-químicas semelhantes a outros descritos na literatura.

O carvão obtido mais efetivo foi o ativado quimicamente com ácido fosfórico, que teve como característica uma maior área superficial disponível para adsorção.

Como contribuições futuras, estudos de síntese de carvões de tecidos compostos, além de sua composição básica de algodão, podem ser elevados em pesquisas avançadas sobre o assunto proposto.

Conclui-se que a tecnologia ambiental aplicada neste estudo pode ser utillizada e reproduzida em escala industrial como uma alternativa sustentável da cadeia produtiva de uma indústria têxtil, garantindo uma melhoria em seus sistemas de tratamento de efluentes com a minimização e/ou até a eliminação da problemática de corantes existentes em suas águas residuárias. Ainda sim pode ser considerada uma alternativa de solução para a redução significativa de descartes de altos volumes de tecidos não reaproveitados existentes em todo mundo.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: **Resíduos sólidos – Classificação**. 2004, 77p. Segunda Edição. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BELTRAME, K. K. et al. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, n. August 2017, p. 64–71, 2018.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.

CHEREM, L. F. C., Um modelo para a predição da alteração dimensional em tecidos de malha em algodão, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, 2004.

CNI -Confederação Nacional da Indústria. Mapa estratégico da indústria 2013-2022. – Brasília : CNI, 2013.

CORREIA, Jeferson. **Preparação, caracterização e aplicação de adsorvente carbonoso preparado a partir da pirólise de resíduos de fibras têxteis.** 2017, 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

COSTA, João Gabriel Bezerra. **Carvão ativado a partir de resíduo têxtil: Síntese, caraterização e aplicação na remoção do corante reativo em efluente sintético.** 2020, 89 f. Tese (Mestrado) – Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

DA SILVA, Márcia Caroline, Taís Larissa. **Síntese de carvão ativado a partir de resíduos da produção de fios de algodão. 2018. XXII. I Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Apucarana, Paraná, Brasil.**

Descarte Correto De Retalhos De Tecidos Colabora Para Sustentabilidade Ambiental E Da Moda. disponível em: https://miriangasparin.com.br/2016/06/descarte-correto-de-retalhos-de-tecidos-colabora-para-sustentabilidade-ambiental-e-da-moda. Acesso em: 14/02/2021.

FERREIRA, A.P. **Remoção do Corante Remazol, Amarelo Ouro RNL 150% por Fotocatálise Homogênea**. Universidade Federal do Pernambuco, 2009, 72p.

FUNGARO, Denise Alves; Bruno, Mariza. **Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes,** 2009. Química Nova, volume 32 n. 04, São Paulo, 2009.

GUARATINI, C.C.I & ZANONI, M.V. – Química Nova. 23:19. 2000.

GÜRSES, A. et al. **Dyes and Pigments**. 1a. ed. Jaipur, India: Springer, 2016.

HSIEH, Y. L. 1 - Chemical structure and properties of cotton. In: **Cotton: Science and Technology**. 1a. ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2006. p. 3–34.

JUNIOR, Biagio de Oliveira Mendes. **Setor Têxtil- Produção, Comércio Internacional e Perspectivas para Brasil, Nordeste, Ceará e Pernambuco em 2021.** 2021, Caderno Setorial ETENE, Ano 6, n. 185. Banco do Nordeste.

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Química Nova (1): 78-82,2002.

Lixo têxtil: sem reciclagem ou reaproveitamento, restos de roupas ameaçam o meio ambiente https://g1.globo.com/fantastico/noticia/2022/02/13/lixo-textil-sem-reciclagem-ou-reaproveitamento-restos-de-roupas-ameacam-o-meio-ambiente.ghtml. Acesso em: 03/03/2022.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira, Lima, Ari Clecius Alves de, Vidal, Carla Bastos, Melo, Diego de Quadros, Raulino, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2014, 256p. Universidade Federal do Ceará (UFC) – Fortaleza-Ceará.

PITTA, Ana Calebe Cerqueira Machado. **Terceirização no setor têxtil: Estratégia competitiva ou precarização das relações de trabalho?.** 2017, 46 f. Monografia- Graduação em Administração, Departamento de Ciências e Tecnologia da Bahia apresentada ao curso de graduação em Administração, Departamento de Ciências Sociais Aplicadas, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Salvador, 2017.

PORTO, Evandro. **Síntese do titanato de cálcio a partir da casca do ovo galináceo e sua aplicação na fotocatálise heterogênea.** 2019, 201 f. Projeto de Qualificação (Mestrado) – Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2019.

ROMÁN, S. *et al.* Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 127–133, jan. 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANDIN, G.; PETERS, G. M. Environmental impact of textile reuse and recycling – A review.**Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 353–365, 2018.

SCHMITT, J. L., FOLLE, L. F., Análise do conforto termo fisiológico e da resistência à tração em tecido tramado com algodão reciclado e filamentos obtidos da reciclagem de resíduos pós-consumo de garrafas pet, Matéria (Rio J.) 26 (01), 2021

SOUZA, C. C.de; MACHADO, A. R. T., Carvão ativado obtido de resíduos agrícolas: adsorvente para remoção de corantes orgânicos dos efluentes têxteis,

Revista Engenharia de Interesse Social • ano 5, v. 5, n. 5, p. 17-36• jan.-jun., 2020

SUHAS et al. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.
TANG, M. .; BACON, R. Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis. **Carbon**, v. 2, n. 3, p. 211–220, 1964.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO L. H. C.; CORREA, A. C.; PALADIN, P. D. “Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida.” Polímeros, v. 20, n. 4, p. 264-268, novembro, 2010.

VERSA, Renata Mognon. **Carbonização hidrotérmica do bagaço de cana de açúcar.** 26º Encontro Anual de Iniciação Científica; 6º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

WANG, Y. Fiber and textile waste Utilization. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 135– 143, 2010.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin, Boston: DE GRUYTER, 2012.

YUE, Z.; ECONOMY, J. Carbonization and activation for production of activated carbon fibers. In: CHEN, J. (Ed.). . **Activated Carbon Fiber and Textiles**. 1a. ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2016. p. 61–139.

ZONATTI, Welton Fernando. **Geração de resíduos sólidos da indústria brasileira têxtil e de confecção: materiais e processos para reuso e reciclagem.** 2016, 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências e Tecnologia Ambiental, Universidade de São Paulo., São Paulo, 2016.