



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JORDANA BORTOLUZ

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SERRAGEM DE *PINUS ELLIOTTII* DA
INDÚSTRIA MOVELEIRA NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Caxias do Sul
2020

JORDANA BORTOLUZ

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SERRAGEM DE *PINUS ELLIOTTII* DA
INDÚSTRIA MOVELEIRA NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Caxias do Sul, fevereiro de 2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

B739c Bortoluz, Jordana
Caracterização e aplicação de serragem de *pinus elliottii* da indústria moveleira na remoção do corante azul de metileno / Jordana Bortoluz. – 2020.
126 p. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Marcelo Giovanela.

1. Resíduos vegetais. 2. *Pinus elliottii*. 3. Indústria de móveis. 4. Azul de metileno. 5. Adsorção. 6. Temperatura atmosférica. 7. Termodinâmica.
I. Título. II. Giovanela, Marcelo, orient.

CDU 2. ed.: 674.82

JORDANA BORTOLUZ

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SERRAGEM DE *PINUS ELLIOTTII* DA
INDÚSTRIA MOVELEIRA NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 28 de fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dra. Márcia Margarete Meier
Universidade do Estado de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, **Jorge Bortoluz** e **Márcia Maria Panzenhagen Bortoluz**, por me ensinarem as coisas mais importantes da vida, sempre apoiarem todas as minhas decisões, me darem forças nos momentos mais difíceis e pelo amor incondicional. Ao meu namorado, **Mateus de Lucena Chies**, por todo o carinho e por estar sempre ao meu lado, me encorajando e aconselhando. Sem vocês nada disso seria possível!

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Marcelo Giovanela**, por ter me incentivado a fazer o mestrado e por sempre acreditar na minha capacidade. Obrigada por ter me dado a oportunidade de trabalhar contigo durante todos esses anos (três de iniciação científica e dois de mestrado), por todos os valiosos ensinamentos, pela paciência e dedicação inesgotáveis. És um grande exemplo para mim!

Ao **Fabrizio Ferrarini**, por ter se deslocado de Porto Alegre para me ajudar com todo o tratamento dos dados cinéticos e de equilíbrio, e também pela constante disponibilidade. Da mesma forma, agradeço ao **Luis Rafael Bonetto**, por sempre me ajudar e esclarecer dúvidas sobre adsorção, pelos conselhos e desabafos.

A todos os meus colegas de laboratório, mas em especial, aqueles com quem mais convivi: **Alexandra Cemin**, **Camila Suliani Raota** e **Juliana Mazzarolo**. Obrigada por todas as conversas, risadas, troca de ideias, conselhos e desabafos.

Aos demais colegas e amigos do PPGMAT: **Bruna Louise Perotti**, **Carla Daniela Boeira**, **Cristian Fontoura**, **Danielle Restelatto**, **Leonardo Mathias Leidens**. Muito obrigada pela amizade, pelo companheirismo e por tantos bons momentos que compartilhamos.

Aos amigos que fiz na graduação e que me acompanham até hoje. Os Dinos: **Ananda Michelin**, **Danielle Restelatto**, **Leonardo Mathias Leidens**, **Lucas Pandolphi**

Zini, Saron Rosy Sales de Mello e Vanessa Piroli. Agradeço também à **Amanda Klammer de Almeida** e à **Aline Benittes dos Santos**.

À minha amiga **Carolina Matias** que, mesmo de longe, está sempre pronta para me confortar e/ou animar.

Aos **professores do PPGMAT** e da **UCS**, que tanto contribuíram para minha formação e que, por muitas vezes, me serviram de inspiração.

Às técnicas de laboratório **Julcimára Rossi** e **Sônia Blankenburg**, por toda ajuda e disponibilidade.

Às secretárias **Margarida Henz Borges** e **Karine Zanotto**, pela atenção, dedicação e paciência.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pela bolsa de mestrado.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

Os resíduos de serragem da indústria moveleira possuem grande potencial para serem utilizados como adsorventes no tratamento de efluentes têxteis. Além de apresentarem baixo custo, possuem em sua estrutura química diversos componentes ricos em grupos funcionais oxigenados que são capazes de interagir com as moléculas de corante presentes nas águas de rejeito. A utilização desses materiais como adsorventes também pode contribuir para a redução da disposição incorreta desses resíduos no meio ambiente, proporcionando um destino mais nobre para os mesmos. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo utilizar a serragem de *Pinus elliottii* da indústria moveleira na remoção do corante azul de metileno (AM) de soluções aquosas por meio da técnica de adsorção. Inicialmente, a serragem passou por um tratamento em Soxhlet, utilizando os solventes benzeno, etanol e água. Depois de seco, o material foi caracterizado por meio das técnicas de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), determinação da área superficial específica (BET) e do diâmetro de poros (BJH), e determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Em seguida, a influência de parâmetros experimentais no processo adsorptivo, como tempo de contato, pH inicial do meio, velocidade de agitação, massa de serragem de *Pinus elliottii* e concentração inicial de corante, assim como o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica foram igualmente avaliados. Em geral, as análises de caracterização do material evidenciaram a presença de vários grupos funcionais oxigenados na estrutura da serragem e uma morfologia favorável para a adsorção. Os ensaios que verificaram a influência dos parâmetros experimentais no processo, por sua vez, mostraram que todos eles, de alguma forma, interferem na adsorção. Em relação ao equilíbrio do processo, constatou-se que o modelo de Freundlich foi aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando valores para a constante de Freundlich (k_F) e para o parâmetro n iguais a $14,44 \text{ mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ e 4,40, respectivamente. Além disso, o teste de Fisher demonstrou que, com 95% de confiança, o modelo de Langmuir também poderia ser aplicado para descrever os dados experimentais. No que se refere à termodinâmica, os resultados revelaram que a adsorção do AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii* é um processo espontâneo (com valores de $\Delta G^\circ_{ads} < 0$), físico e endotérmico ($\Delta H^\circ_{ads} = + 14,68 \text{ kJ mol}^{-1}$), com $\Delta S^\circ_{ads} = + 75,82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Os resultados relativos à cinética de adsorção, por sua vez, mostraram que o modelo de pseudosegunda ordem foi aquele que se ajustou de maneira mais adequada aos dados experimentais e que, de acordo com o teste de Fisher, existe diferença estatística significativa entre os modelos cinéticos testados. As constantes (k_2) obtidas para o modelo de pseudosegunda ordem variaram de 0,0215 a 0,0837 $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, à medida que a concentração de corante foi reduzida. Por fim, o conjunto de dados obtidos permitiu concluir que a serragem tratada de *Pinus elliottii* é um adsorvente promissor que reúne muitas das características necessárias para ser utilizado na remoção do AM de efluentes industriais têxteis.

Palavras-chave: Serragem de *Pinus elliottii*. Azul de Metileno. Adsorção. Isotermas. Cinética. Termodinâmica.

ABSTRACT

The sawdust residues from the furniture industry have great potential to be used as adsorbents in the treatment of textile effluents. In addition to their low cost, they have in their chemical structure several components rich in oxygenated functional groups that are able to interact with dye molecules present in tailings waters. The use of these materials as adsorbents can contribute to the reduction of the incorrect disposition of these residues in the environment, providing a noble destination for them. In this context, the present work aimed to use *Pinus elliottii* sawdust from the furniture industry in the removal of methylene blue (AM) dye from aqueous solutions by adsorption technique. Initially, the sawdust underwent a Soxhlet treatment using the benzene, ethanol and water solvents. After drying, the material was characterized by Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), field emission scanning electron microscopy (FESEM), surface area (BET) and pore diameter (BJH) determination, and pH at zero charge point determination (pH_{PZC}). Then, the influence of experimental parameters on the adsorption process, such as contact time, initial pH of the medium, stirring frequency, *Pinus elliottii* sawdust mass and initial dye concentration, as well as equilibrium, kinetics and thermodynamics were also evaluated. In general, the characterization of the material showed the presence of several oxygenated functional groups in the sawdust structure and a favorable morphology for the adsorption. The tests that verified the influence of experimental parameters in the process, in turn, showed that all of them, in some way, interfere on adsorption. Regarding the equilibrium process, it was found that the Freundlich model was the one that best fit the experimental data, presenting values for Freundlich constant (k_F) and n parameter equal to 14.44 mg g⁻¹ (L mg⁻¹) and 4.40, respectively. In addition, Fisher's test showed that, with 95% confidence, the Langmuir model could also be applied to describe the experimental data. Concerning thermodynamics, the results revealed that MB adsorption by treated sawdust of *Pinus elliottii* is a spontaneous (with $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$), physical and endothermic process ($\Delta H^{\circ}_{ads} = + 14.68$ kJ mol⁻¹), with $\Delta S^{\circ}_{ads} = + 75.82$ J mol⁻¹ K⁻¹. The results regarding the adsorption kinetics, in turn, revealed that the pseudo-second order model represented the experimental data more adequately and that, according to Fisher's test, there is a significant statistical difference between the tested kinetic models. The constants (k_2) obtained for the pseudo-second order model ranged from 0.0215 to 0.0837 g mg⁻¹ min⁻¹ as the dye concentration was reduced. Finally, the data set showed that the treated *Pinus elliottii* sawdust is a promising adsorbent that meets many of the characteristics required to be used for the removal of MB from industrial textile effluents.

Keywords: *Pinus elliottii* sawdust. Methylene Blue. Adsorption. Isotherms. Kinetics. Thermodynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da cadeia produtiva têxtil e de confecções.....	24
Figura 2 - Exemplos de fontes de corantes naturais: (a) cochonilha, corante vermelho-carmim extraído da fêmea deste pulgão; (b) tatajuba, uma madeira utilizada para colorir a lã de amarelo; (c) noz preta, uma semente que fornece um corante escuro; e (d) madeira do Pau-Brasil, utilizada para extrair um corante de tom marrom.	28
Figura 3 - Principais indústrias responsáveis pela geração de efluentes coloridos	34
Figura 4 - Lançamento de efluentes têxteis no (a) Rio Cachoeira em Joinville (SC) e (b) no Rio Capibaribe (PE)	35
Figura 5 - Quantidade de publicações relacionadas a estudos de adsorção para a remoção de corantes de águas residuais no período de 1995 até dezembro de 2019.....	39
Figura 6 - Termos básicos frequentemente utilizados em estudos de adsorção	40
Figura 7 - Representação das isotermas de adsorção de Weber e Chakravorti (1974)	44
Figura 8 - Processos envolvidos na adsorção por adsorventes porosos	50
Figura 9 - Distribuição percentual da mão de obra moveleira nos diferentes municípios do ..	55
Figura 10 - Destino dos resíduos de madeira gerados pelas indústrias de móveis na cidade de Bento Gonçalves (RS)	56
Figura 11 - Principais grupos funcionais presentes em materiais lignocelulósicos responsáveis pela adsorção do corante azul de metileno (AM)	60
Figura 12 - Árvore da espécie de <i>Pinus elliottii</i>	62
Figura 13 - Área de árvores plantadas no Brasil por Estado e por gênero	63
Figura 14 - Serragem bruta de <i>Pinus elliottii</i>	64
Figura 15 - Fluxograma do tratamento da serragem bruta de <i>Pinus elliottii</i>	65
Figura 16 - Fluxograma da otimização das variáveis do processo no experimento de adsorção do AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	72
Figura 17 - Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada dessa curva (DTG) para a serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	80
Figura 18 - Espectro de FT-IR da serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	81
Figura 19 - Imagens de MEV-FEG da serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i> com aumentos de (a) 1.000× e (b) 2.000×.....	83
Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	85
Figura 21 - Determinação do pH _{PCZ} da serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	87

Figura 22 - Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	89
Figura 23 - Efeito do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	90
Figura 24 - Efeito da velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	92
Figura 25 - Efeito da quantidade de massa de serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i> no processo de adsorção do corante AM.....	94
Figura 26 - Efeito da concentração inicial de adsorvato no processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	95
Figura 27 - Dados experimentais ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich.....	96
Figura 28 - Gráfico da equação de van't Hoff para a adsorção de AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	100
Figura 29 - Modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais em diferentes concentrações de AM: (a) 60 mg L ⁻¹ , (b) 70 mg L ⁻¹ , (c) 80 mg L ⁻¹ , (d) 100 mg L ⁻¹ , (e) 130 mg L ⁻¹ e (d) 140 mg L ⁻¹	103
Figura 30 - Sugestão para o mecanismo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	107
Figura 31 - Corante AM removido da superfície da serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i> por diferentes agentes regeneradores: (a) NaOH (0,1 mol L ⁻¹); (b) água Milli-Q; (c) etanol; e (d) HCl (1,0 mol L ⁻¹)	108
Figura 32 - (a) Serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i> após adsorção e (b) serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i> após dessorção com HCl 1 mol L ⁻¹	109
Figura 33 - Reutilização da serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i> para a remoção de AM em vários ciclos de adsorção	110
Figura 34 - Processos de adsorção e dessorção no tratamento de efluentes contendo corantes	111

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos corantes, segundo o modo de aplicação	29
Quadro 2 - Características químicas, espectroscópicas e físico-químicas do corante AM tri-hidratado	31
Quadro 3 - Vantagens e desvantagens de métodos para a remoção de corantes da água.....	38
Quadro 4 - Características gerais da fisissorção e da quimissorção	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais países produtores de manufaturas têxteis e artigos de vestuário no ano de 2010	23
Tabela 2 - Variação do consumo de água e características dos resíduos gerados nas principais etapas de beneficiamento têxtil do algodão	33
Tabela 3 - Características do processo de adsorção definidas pelo fator R_L	46
Tabela 4 - Capacidades de adsorção de serragens na remoção de AM	57
Tabela 5 - Comparação da eficiência de remoção do corante AM entre a serragem bruta e tratada de <i>Pinus elliottii</i>	78
Tabela 6 - Principais bandas do espectro de FT-IR da serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	82
Tabela 7 - Área superficial específica para diferentes amostras de serragem	86
Tabela 8 - Classificação dos poros, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)	87
Tabela 9 - Parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção do AM utilizando a serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	97
Tabela 10 - Comparação das constantes k_F e n do modelo de Freundlich na adsorção de AM com serragens de diversas espécies	99
Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i> em diferentes temperaturas	100
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para a adsorção do AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	104

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
C_0	Concentração de corante no tempo zero
C_i	Concentração inicial de corante
C_e	Concentração de corante no equilíbrio
C_s	Concentração de corante na superfície do adsorvente
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
F	Função de Fisher
$F_{\text{máx}}$	Limite máximo da função de Fisher
$F_{\text{mín}}$	Limite mínimo da função de Fisher
F_{obj}	Função objetivo
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
k_1	Constante cinética de pseudoprimeira ordem
k_2	Constante cinética de pseudossegunda ordem
k_e	Constante de equilíbrio
k_F	Constante de Freundlich
k_L	Constante de Langmuir
m	Massa de adsorvente
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
n	Constante exponencial de Freundlich
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Capacidade de adsorção no instante t
$q_{t(\text{cal})}$	Capacidade de adsorção no instante t calculada
$q_{t(\text{exp})}$	Capacidade de adsorção no instante t experimental

R	Constante universal dos gases
R^2	Coefficiente de determinação
R_L	Fator de separação relacionado ao modelo de Langmuir
Rot	Velocidade de agitação
T	Temperatura
t	Tempo
TGA	Análise termogravimétrica
V	Volume de corante
ΔG°_{ads}	Varição de energia livre de Gibbs de adsorção padrão
ΔH°_{ads}	Varição da entalpia de adsorção padrão
ΔS°_{ads}	Varição da entropia de adsorção padrão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVOS	20
1.1.1 Objetivo geral.....	20
1.1.2 Objetivos específicos.....	20
2 REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	22
2.1.1 O processamento têxtil	23
2.1.2 Corantes aplicados no setor de tingimento têxtil.....	27
2.1.3 O uso da água no processamento têxtil e a geração de efluentes coloridos.....	32
2.2 DESCARTE INADEQUADO DE EFLUENTES TÊXTEIS: IMPACTOS AMBIENTAIS E OS RISCOS À SAÚDE HUMANA.....	34
2.2.2 Normas ambientais.....	36
2.3 MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES DA ÁGUA	37
2.4 ADSORÇÃO	40
2.4.1 Influência de parâmetros operacionais no processo de adsorção	42
2.4.2 Equilíbrio do processo de adsorção	43
2.4.3 Termodinâmica do processo de adsorção.....	47
2.4.4 Cinética do processo de adsorção.....	49
2.4.5 Materiais adsorventes.....	52
2.5 RESÍDUOS DE MADEIRA: UMA OPÇÃO SUSTENTÁVEL PARA REMOÇÃO DE CORANTES DA ÁGUA.....	54
2.5.1 Madeira de <i>Pinus elliottii</i>	62
3 METODOLOGIA.....	64
3.1 MATERIAIS	64
3.2 MÉTODOS.....	65
3.2.1 Preparação e tratamento da serragem bruta de <i>Pinus elliottii</i>	65
3.2.2 Caracterização da serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	66
3.2.3 Ensaio de adsorção.....	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 ESCOLHA DO MATERIAL ADSORVENTE.....	78
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SERRAGEM TRATADA DE <i>PINUS ELLIOTTII</i>	79
4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	79

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	81
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	83
4.2.4 Determinação da área superficial, do volume e do raio de poros	85
4.2.5 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ})	87
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	88
4.3.1 Influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção	88
4.3.2 Equilíbrio do processo de adsorção	96
4.3.3 Termodinâmica do processo de adsorção.....	99
4.3.4 Cinética do processo de adsorção.....	102
4.3.5 Mecanismo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	106
4.3.6 Dessorção e reutilização da serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	108
5 CONCLUSÃO.....	113
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115

1 INTRODUÇÃO

Mais de 71% da superfície terrestre é coberta por água, recurso indispensável para os seres vivos. No entanto, embora esse percentual seja bastante expressivo, apenas 1% dessa quantidade é potável e encontra-se disponível para suprir as nossas necessidades (SINGH et al., 2018). Apesar do percentual reduzido, a água é utilizada em uma ampla gama de atividades, sendo que a maior parte dela é destinada à agricultura e à aplicação em processos industriais diversos (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; KANT, 2012; SINGH et al., 2018).

Infelizmente, as atividades antropogênicas têm contribuído muito pouco, principalmente nestas últimas décadas, para a preservação desse bem tão precioso. O rápido desenvolvimento da tecnologia, especialmente no final do século XX, aumentou em muito a capacidade e a agilidade do homem em produzir bens que, por sua vez, aumentaram seu padrão de vida. Por outro lado, esse desenvolvimento acabou gerando um fenômeno secundário: a poluição ambiental (DĄBROWSKI, 2001). Quase todas as práticas executadas pelo homem para a fabricação e aprimoramento de bens e serviços, levam à geração de poluentes que, por muitas vezes, causam a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (GISI et al., 2016; MASHKOOR; NASAR, 2019; SINGH et al., 2018).

O setor têxtil é, indubitavelmente, um dos segmentos industriais mais importantes atualmente, estando presente em diversos países, desde os mais desenvolvidos até nos de menor desenvolvimento econômico. De maneira geral, esse setor é responsável pela fabricação de tecidos, e atende, especialmente, a produção de artigos de vestuário (ABIT, 2017; SAHU; SINGH, 2019). Devido à grande quantidade de artigos produzidos por essa indústria, esse setor se caracteriza por ser um dos principais usuários de corantes no mundo e, por esse motivo, a sua cadeia produtiva é conhecida como uma das principais responsáveis

pela contaminação das águas com esse tipo de poluente (BHARAGAVA; PANKAJ, 2019; SHARMA et al., 2010).

Estima-se que, anualmente, cerca de 280.000 toneladas de corantes sejam eliminadas em efluentes têxteis (BHARAGAVA; PANKAJ, 2019; SAHU; SINGH, 2019). Esses números são alarmantes e preocupantes, uma vez que essas espécies são, em sua grande maioria, altamente tóxicas e capazes de ocasionar diversos problemas nos ecossistemas aquáticos. Desse modo, a contaminação da água por corantes apresenta-se, nos dias de hoje, como um dos principais temas abordados em estudos ambientais (DARDOURI; SGHAIER, 2017; YAGUB et al., 2014).

Levando-se em consideração todos esses aspectos, a sociedade moderna precisa cada vez mais promover o equilíbrio entre os processos produtivos que são essenciais para o homem, visando o menor impacto ambiental possível. Dessa forma, a recuperação de águas residuais de processos produtivos, como aquelas da indústria têxtil, torna-se imprescindível (RAFATULLAH et al., 2010). Nos últimos anos, uma série de métodos que tinha por objetivo a remoção de corantes da água pôde ser desenvolvida. Atualmente, os processos de coagulação, separação por membranas, oxidativos avançados, eletroquímicos, de biodegradação e de adsorção, empregando carvão ativado, são os mais conhecidos e utilizados para o tratamento de águas residuais. No entanto, essas tecnologias apresentam alguns inconvenientes, tais como elevados custos, geração secundária de poluentes e, algumas delas, não são eficientes na remoção de diversos tipos de corantes (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; GISI et al., 2016; ZHOU et al., 2019; ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015).

Por outro lado, a técnica de adsorção utilizando biomassas de origem vegetal, surge como uma alternativa que vem sendo bastante estudada em função de sua simplicidade e de seu baixo custo (GISI et al., 2016). Materiais como cinzas de casca de arroz (SHARMA et al., 2010), resíduos de café (KYZAS; LAZARIDIS; MITROPOULOS, 2012), casca de pistache

(DENIZ; AYSUN, 2016), lignina (CEMIN, 2019), casca de laranja (KHALED et al., 2009), bagaço de maçã (BONETTO, 2016) e serragem (ZHANG et al., 2014), são alguns exemplos desses materiais que têm apresentado bons resultados para a descolorização de efluentes contendo corantes.

O reaproveitamento de resíduos de origem vegetal, como aqueles mencionados acima, também representa uma importante estratégia no que diz respeito à diminuição da extração de recursos naturais e à redução do acúmulo de materiais em lixões e aterros sanitários. A serragem, por exemplo, é um resíduo gerado em abundância pela indústria moveleira, e que nem sempre é reaproveitado ou têm um destino correto (ARGUN et al., 2007; GISI et al., 2016; HILLIG; SCHNEIDER; PAVONI, 2009). Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno (AM), utilizando como adsorvente a serragem de *Pinus elliottii* proveniente da indústria moveleira.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade de adsorção da serragem de *Pinus elliottii* na remoção do corante AM, utilizando a adsorção.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

a) tratar a serragem de *Pinus elliottii*, de modo a melhorar suas capacidades adsorptivas;

- b) caracterizar a serragem tratada de *Pinus elliottii*;
- c) avaliar a influência de parâmetros experimentais no processo de adsorção, tais como tempo de contato, pH inicial do meio, velocidade de agitação do sistema, quantidade mássica de serragem tratada e concentração inicial de AM;
- d) avaliar o equilíbrio do processo de adsorção por meio das isotermas de Langmuir e Freundlich;
- e) estimar os valores das principais constantes termodinâmicas do processo de adsorção (variação de entalpia - ΔH°_{ads} , energia livre de Gibbs - ΔG°_{ads} , e variação de entropia - ΔS°_{ads});
- f) avaliar a cinética do processo de adsorção, utilizando os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem;
- g) avaliar o processo de dessorção e possibilidade de reutilização da serragem tratada de *Pinus elliottii* em outros ciclos de remoção.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil está presente em muitos países por conta da necessidade de vestuário e usos utilitários variados como, por exemplo, na decoração, na área hospitalar, militar, entre outros. Por isso, a sociedade desenvolveu uma infraestrutura produtiva que se transformou em parques industriais, de modo a fazer frente a uma demanda de larga escala (FUJITA; JORENTE, 2015).

A grande importância desse setor está refletida na história, tendo em vista que esse segmento industrial foi um dos principais responsáveis por deflagrar a primeira revolução industrial, no século XVIII, ao substituir os teares manuais pela tecnologia das máquinas movidas a vapor. Para o Brasil, esse setor também possui um importante significado histórico, visto que é considerado um dos pioneiros no processo de industrialização do país, iniciando o seu desenvolvimento no século XIX (ABIT, 2017; FUJITA; JORENTE, 2015).

O estado da Bahia foi o primeiro e mais importante centro da indústria têxtil brasileira até 1860, principalmente pelo fato de apresentar recursos hídricos, grande quantidade de escravos e rentável cultura algodoeira. A partir de 1880, o setor têxtil foi se difundindo em todo o território nacional, em consequência do crescimento econômico e da construção de ferrovias (FUJITA; JORENTE, 2015). No ano 2000, cerca de 75% das indústrias têxteis brasileiras estavam localizadas nas regiões Sul (Santa Catarina), Sudeste (São Paulo e Minas Gerais) e Nordeste (Pernambuco, Bahia e Ceará) do país (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Atualmente, a indústria têxtil e de confecção possui enorme relevância social e econômica para o Brasil. Esse setor conta com mais de 32 mil empresas, e tem faturado cerca

de R\$ 129 bilhões de reais ao ano. Desde 2010, a indústria têxtil brasileira é considerada a quinta maior produtora de manufaturas têxteis do mundo e a quarta maior em artigos de vestuário, conforme pode ser constatado na Tabela 1 (ABIT, 2013; ABIT, 2017).

Tabela 1 - Principais países produtores de manufaturas têxteis e artigos de vestuário no ano de 2010

Produtores têxteis			Produtores de vestuários		
País	Produção (mil toneladas)	% mundial	País	Produção (mil toneladas)	% mundial
China	38.561	50,7%	China	21.175	46,4%
Índia	5.793	7,6%	Índia	3.119	6,8%
Estados Unidos	4.021	5,3%	Paquistão	1.523	3,3%
Paquistão	2.820	3,0%	Brasil	1.271	2,8%
Brasil	2.249	3,0%	Turquia	1.145	2,5%
Indonésia	1.899	2,5%	Coreia do Sul	990	2,2%

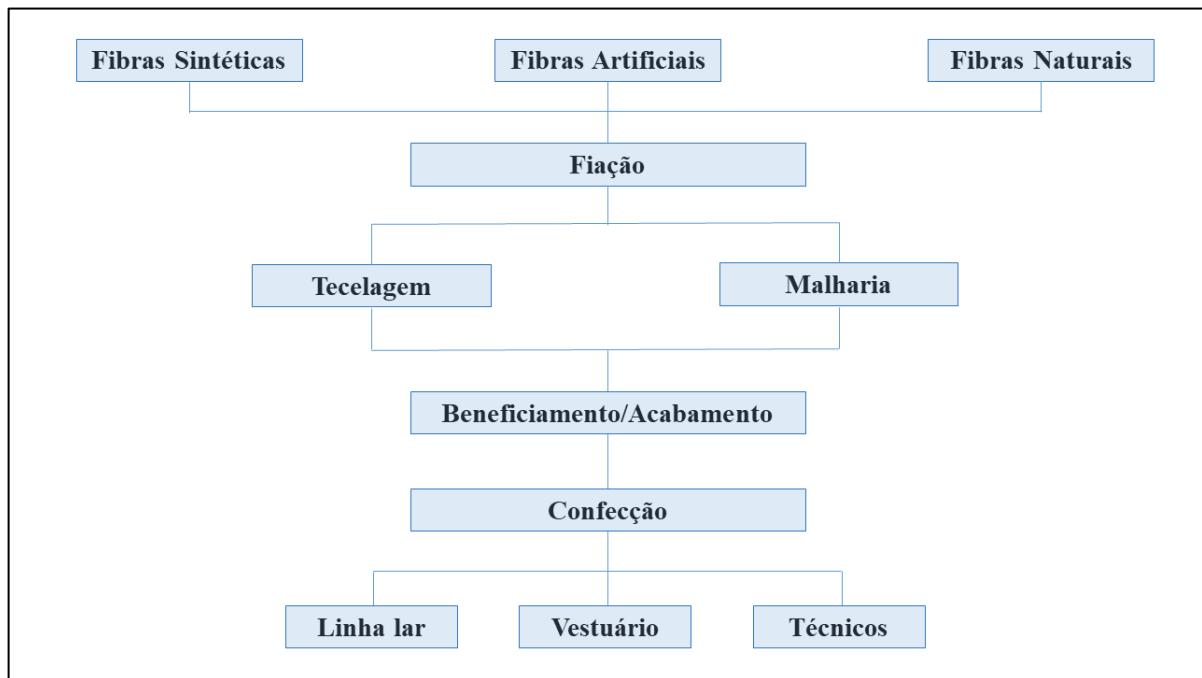
Fonte: ABIT (2013)

Ademais, o setor manteve-se verticalizado durante seus quase 170 anos de existência no Brasil, e, atualmente, é a maior cadeia têxtil e de confecção integrada no hemisfério ocidental, uma vez que produz desde fibras (naturais e químicas) até peças de vestuário (ABIT, 2017).

2.1.1 O processamento têxtil

As indústrias têxteis possuem um processo produtivo muito diversificado. Em geral, elas preparam fibras, as transformam em fios e depois em tecidos. Após essas primeiras etapas, o tecido passa por uma série de transformações que estão relacionadas à sua aparência, resistência, toque, capacidade de absorção de água, entre outros. Com o tecido pronto são confeccionados os produtos finais: artigos de vestuário e do lar (cama, mesa e banho) e têxteis técnicos (para aplicações automobilísticas, na construção civil, na agroindústria, e em saúde e higiene) (ABIT, 2017; BELTRAME, 2000). A Figura 1 apresenta um fluxograma resumido da estrutura produtiva da cadeia têxtil e de confecções.

Figura 1 - Estrutura da cadeia produtiva têxtil e de confecções.



Fonte: Adaptado de Costa e Rocha (2009)

As fibras comumente utilizadas no processo de fabricação têxtil podem ser divididas e classificadas em naturais e não naturais. As fibras naturais podem ser de origem animal, vegetal ou mineral, sendo que as mais utilizadas são a lã, a seda, o algodão e o linho. As fibras não-naturais, por sua vez, podem ser de dois tipos: sintéticas ou artificiais. As sintéticas requerem matérias-primas petroquímicas, sendo a poliamida, o poliéster e o acrílico as mais conhecidas e utilizadas pelo setor têxtil. Já as artificiais são obtidas, a partir de modificações químicas da celulose. A viscose e o acetato são exemplos de fibras desse tipo (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

No que se refere aos setores de preparação de fios e tecidos, ambos são executados basicamente através das seguintes operações mecânicas (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; BELTRAME, 2000):

- a) **fiação**: compreende a produção de fios, a partir de fibras naturais ou não-naturais. Nesse processo, a fibra é recebida na forma de fardos, que são limpos e desmanchados com o auxílio de máquinas. As fibras são então succionadas para uma

máquina conhecida como carda, onde formam, por filtragem, uma manta de fibras paralelas. A manta obtida é cortada em fitas, as quais sofrem processo de estiragem por meio de sua passagem por pares de cilindros. Esse processo é realizado por mais de uma vez com o intuito de aumentar a resistência mecânica dos fios. Finalmente, o fio passa pelo processo de engomagem, onde são aplicadas substâncias adesivas que formam um filme sobre suas superfícies, a fim de aumentar ainda mais a resistência mecânica dos mesmos;

b) **tecelagem**: caracteriza-se, tradicionalmente, pelo cruzamento de dois sistemas de fios paralelos. O primeiro sistema é composto por fios que entram no tear, chamados de “fios de urdume”. Os fios de urdume saem de um rolo e passam por agulhas dos chamados quadros de liços. O abaixar e levantar alternados desses quadros faz com que se abra, entre as duas camadas de fios, um espaço denominado cala por onde é inserido o “fio de trama”, através de outro sistema. Logo após a passagem do fio de trama, o pente se desloca fortemente para a direita, e bate os fios de trama de forma a aproximar este último fio dos anteriores. Esse processo se repete a velocidades que podem chegar a 1.000 batidas por minuto, produzindo o tecido que é enrolado em um rolo.

O setor de beneficiamento têxtil, por sua vez, é um pouco mais complexo e envolve uma série de estágios pelos quais o tecido deve ser submetido. Essa é uma etapa fundamental na fabricação, pois melhora as propriedades do tecido e, conseqüentemente, a qualidade dos produtos finais (BELTRAME, 2000). Cada uma dessas transformações, por sua vez, exige o uso de cerca de 3.600 tipos diferentes de corantes, além de 8.000 produtos químicos (KANT, 2012). Um breve resumo sobre os principais estágios de transformação realizados durante a etapa de beneficiamento têxtil é apresentado a seguir (BELTRAME, 2000; GUARATINI;

ZANONI, 2000; VARADARAJAN; VENKATACHALAM, 2016), e compreende as seguintes etapas:

- a) **desengomagem**: visa à remoção das gomas à base de amido, que são aplicadas no processo de engomagem para tornar os fios mais resistentes. Esse processo é responsável por tornar o tecido mais absorvente. A desengomagem pode ser realizada com enzimas (amilases) ou por meio da oxidação com peróxidos;
- b) **cozimento/lavagem**: esse estágio é realizado com a finalidade de retirar da superfície do tecido gorduras, ceras naturais, pectinas e sais minerais que concedem à fibra um caráter hidrofóbico e dificultam as operações de beneficiamento. Normalmente, esse processo consiste na fervura do tecido, utilizando tensoativos;
- c) **branqueamento**: é realizado com o intuito de remover a cor natural presente nos tecidos e, conseqüentemente, torná-los brancos para que seja possível a realização de um novo tingimento. Nesse processo são utilizados agentes oxidantes como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, clorito de sódio e hidrossulfito de sódio. A escolha do alvejante depende do tipo de fibra e equipamento utilizados;
- d) **mercerização**: ocorre após o branqueamento e tem a finalidade de conferir brilho, aumentar a maciez, a resistência mecânica e melhorar a absorção do corante no tecido. No caso do algodão e do linho, é comum submeter o tecido a uma solução de hidróxido de sódio concentrado, sob tensão. O processo de mercerização também necessita de tensoativos para acelerar a penetração na fibra. Nesse caso são comumente utilizados álcoois etoxilados e sulfatados ou etoxilados e fosforados, por suportarem condições de alta alcalinidade como os utilizados nesse processo;
- e) **tingimento/estamparia**: o tingimento é a etapa responsável pela aplicação de corantes aos substratos têxteis com a finalidade de modificar e adicionar cor aos mesmos. O processo de estamparia, por sua vez, utiliza corantes para produzir no

material têxtil desenhos e detalhes localizados. Esses dois processos se resumem em três fases principais: montagem, fixação e tratamento final. A montagem é a fase em que o corante é transferido da solução para a superfície da fibra. A fixação consiste na imobilização do corante à fibra, a qual acontece por meio de reações químicas entre o corante e o tecido. Finalmente, o tratamento final envolve etapas de lavagem em banhos correntes, utilizando detergentes à base de soda cáustica, a fim de retirar todo o excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes.

2.1.2 Corantes aplicados no setor de tingimento têxtil

Nos tempos pré-históricos, a raça humana já utilizava a cor para o tingimento de roupas e tecidos. Naquela época, os corantes eram comumente extraídos de fontes botânicas, incluindo plantas, árvores, raízes, sementes, cascas de frutas, bagas e líquenes, ou eram provenientes de fontes animais, como insetos e moluscos (CHRISTIE, 2014; ISENMANN, 2014). Alguns exemplos de corantes naturais conhecidos estão representados na Figura 2.

Após a revolução industrial, no século XIX, os corantes naturais já não conseguiam mais atender a demanda da sociedade e a produção de artefatos têxteis em larga escala. Assim, nesse período, a aplicação de corantes sintéticos para o tingimento de tecidos tornou-se muito mais frequente. Desde então, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial (GUARATINI; ZANONI, 2000; ISENMANN, 2014; ZHOU et al., 2019). Atualmente, estima-se que a indústria têxtil seja a maior consumidora de corantes sintéticos do mundo, chegando a utilizar dois terços da quantidade total produzida (BHARAGAVA; PANKAJ, 2019).

Figura 2 - Exemplos de fontes de corantes naturais: (a) cochonilha, corante vermelho-carmim extraído da fêmea deste pulgão; (b) tatajuba, uma madeira utilizada para colorir a lã de amarelo; (c) noz preta, uma semente que fornece um corante escuro; e (d) madeira do Pau-Brasil, utilizada para extrair um corante de tom marrom.



Fonte: Adaptado de Isenmann (2014)

O tingimento de artefatos de vestuário e artigos domésticos é, de fato, um processo indispensável, dado que a presença da cor é um dos fatores fundamentais do sucesso comercial desses produtos. Além da beleza da cor, o consumidor também costuma exigir que o produto apresente um elevado grau de fixação do corante em relação à luz, à lavagem e à transpiração. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem cor devem apresentar alta afinidade com a fibra, uniformidade na coloração e alta resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (GUARATINI; ZANONI, 2000; PAVITHRA et al., 2019).

De acordo com Gupta (2009), os corantes utilizados pela indústria têxtil são, em geral, compostos orgânicos que possuem uma estrutura aromática complexa, que pode ser dividida em duas partes fundamentais: o grupo cromóforo e o grupo auxócromo. O grupo cromóforo é o principal encarregado pela atribuição da cor do corante. Ele é composto por um sistema conjugado na molécula que possibilita a movimentação dos elétrons e, portanto, a absorção de radiação eletromagnética na faixa de comprimentos de onda correspondente às regiões do ultravioleta (UV) e da luz visível (Vis) (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ,

2015). Os grupos cromóforos mais conhecidos são: C=C, C=N, C=O, N=N, NO₂ e NO (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013). O grupo auxócromo, por sua vez, é responsável pela fixação e absorção do corante à fibra. Esse grupo interage com a fibra por meio de ligações iônicas e covalentes, ou ainda por ligações de hidrogênio e forças de *van der Waals* (CHRISTIE, 2014). Os principais grupos auxócromos são: NH₂, NR₂, NHR, COOH, SO₃H, OH e OCH₃ (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

Existem várias classificações para os corantes comerciais utilizados nos processos têxteis. Yagub et al. (2014) explicam que a classificação pode ser realizada em termos de estrutura, cor, carga de partículas, ou ainda pelos métodos de aplicação do corante. No entanto, devido aos nomes complexos que esses compostos recebem, em função de sua estrutura química, a classificação baseada na aplicação frequentemente se mostra mais conveniente. Os corantes ácidos, básicos, diretos, reativos, dispersivos, com enxofre e à cuba, são exemplos dos grupos englobados por esse tipo de classificação. O Quadro 1 relaciona as classes de corantes citadas, assim como a forma pela qual são aplicados no tingimento do tecido.

Quadro 1 - Classificação dos corantes, segundo o modo de aplicação (continua)

Classe do corante	Modo de aplicação
Ácidos	Esse tipo de corante não é ácido, mas deve ser aplicado à fibra em solução ácida. Lã e seda são tingidas nessas condições. Já o algodão não absorve esse tipo de corante de modo satisfatório.
Básicos	São corantes catiônicos aplicados em soluções com pH > 10,0. Assim como os corantes ácidos, os corantes básicos são aplicados em cima da fibra, devido à interação eletrostática. Além disso, são solúveis em água.
Reativos	Nos dias de hoje, esse tipo de corante pode ser considerado um dos mais importantes frente ao tingimento do algodão, principalmente devido à resistência à lavagem.

(conclusão)

Classe do corante	Modo de aplicação
Diretos	São aplicados em solução aquosa, na presença de um eletrólito. Possuem baixa resistência à lavagem, visto que o corante se liga à fibra por meio de ligações de hidrogênio e por interações do tipo dipolo permanente. O baixo custo associado a essa classe pode ser considerado um benefício para a indústria.
Dispersivos	São corantes estáveis, que possuem moléculas grandes e insolúveis. São aplicados, a partir de uma suspensão aquosa.
À cuba	É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigoides e antraquinoides. São praticamente insolúveis em água; no entanto, durante o processo de tintura, eles são reduzidos com ditionito de sódio, em meio alcalino, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, o corante é regenerado e, sobre a fibra, retorna à sua forma original. São resistentes à lavagem e empregados para tingir fibras celulósicas.
Com enxofre	São corantes que, após a aplicação, se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio, o que lhes confere a forma solúvel, sendo reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Esses compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, apresentando boa fixação. Entretanto, esses corantes usualmente geram resíduos altamente tóxicos.

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni, (2000) e Isenmann (2014)

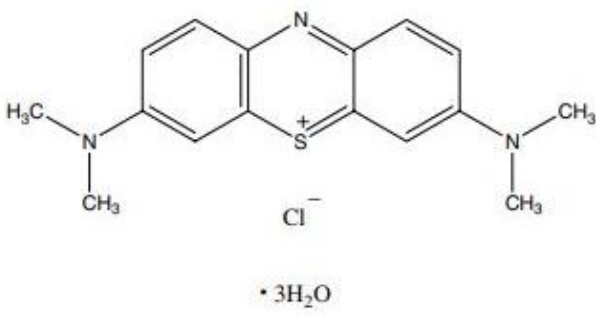
2.1.2.1 Azul de metileno

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico, muito conhecido pela sua vasta possibilidade de aplicações (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Na indústria têxtil esse corante é empregado, principalmente, no tingimento de fibras naturais, como algodão, lã e seda (RAFATULLAH et al., 2010; ZHANG et al., 2011). Em outros ramos industriais, pode

ser aplicado no tingimento de papel, couro e azulejos (SUGANYA et al., 2017). O AM também possui algumas aplicações na área médica, sendo frequentemente utilizado como antisséptico contra infecções bacterianas e como antídoto para envenenamento por cianeto (DARDOURI; SGHAIER, 2017). Além disso, tem sido um composto modelo em uma série de estudos que visam investigar e desenvolver métodos para o tratamento de efluentes que contêm corantes (DARDOURI; SGHAIER, 2017; MANNA et al., 2017; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013; RAFATULLAH et al., 2010).

O Quadro 2 traz as principais características do AM tri-hidratado, que é a sua forma mais comum disponível comercialmente, e que foi utilizado nesse trabalho.

Quadro 2 - Características químicas, espectroscópicas e físico-químicas do corante AM tri-hidratado

Nomenclatura	3,7-bis (dimetilamino) 5-fenazatiônio cloreto trihidrato
Estrutura	
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$
Massa molar	$373,90 \text{ g mol}^{-1}$
Máximo de absorção no visível	664 nm
Diâmetro molecular	8-9 Å
Solubilidade	É solúvel em água, etanol e em triclorometano.
pK_a	2,6; 11,2

Fonte: Li et al. (2011) e Sabnis (2010)

Quimicamente, esse corante é classificado como uma fenotiazina, devido ao seu grupo cromóforo que possui um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre, além

de outros dois anéis aromáticos, cada um ligado a um átomo de nitrogênio, o qual interage com dois grupos metila (BONETTO, 2016).

Embora o AM não tão seja tóxico quando comparado a outros corantes, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde humana (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Se ingerido, ele pode ocasionar vômitos, cianose, icterícia, necrose tecidual, gastrite, confusão mental e metemoglobinemia. Além disso, em função de o AM ser um corante catiônico e altamente solúvel em água, pode interagir facilmente com células superficiais carregadas negativamente e penetrá-las (DARDOURI; SGHAIER, 2017; SUGANYA et al., 2017).

2.1.3 O uso da água no processamento têxtil e a geração de efluentes coloridos

A indústria têxtil é considerada uma das maiores consumidoras de água do mundo. De acordo com Kant (2012), o consumo diário de uma fábrica têxtil de médio porte, com uma produção de cerca de 8.000 kg de tecido por dia, pode chegar a 1,6 milhões de litros, dependendo do tipo de fibra, das técnicas e/ou tecnologias aplicadas.

Infelizmente, grande parte do volume destinado à cadeia têxtil acaba sendo contaminado de alguma maneira. O setor de beneficiamento é o principal vilão nesse processo, tendo em vista que a maior parte dos produtos químicos utilizados durante as operações de acabamento do tecido são eliminados juntamente a água, após cumprirem seus objetivos (GHALY et al., 2014; HOLKAR et al., 2016). Nesses processos, a água é usada principalmente para aplicação dos produtos químicos nas fibras e para a lavagem dos produtos finais (VARADARAJAN; VENKATACHALAM, 2016). A Tabela 2 mostra o consumo de água que pode ser direcionado para cada uma das etapas de beneficiamento têxtil no processamento de algodão, além das principais características dos efluentes gerados em cada um desses processos.

Tabela 2 – Variação do consumo de água e características dos resíduos gerados nas principais etapas de beneficiamento têxtil do algodão

Etapa	Consumo de água (por kg de tecido)	Características dos resíduos gerados
Desengomagem	de 2,5 a 21 L	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (30% a 50% do total), alta demanda química de oxigênio (DQO) e temperatura entre 70 °C e 80 °C
Cozimento/Lavagem	de 20 a 45 L	Ceras, gorduras, DBO (30% do total), pH alcalino, temperatura entre 70 °C e 80 °C e cor escura
Branqueamento	de 2,5 a 25 L	pH alcalino e sólidos dissolvidos
Mercerização	de 17 a 32 L	Grande quantidade de sólidos suspensos, pH alcalino e DBO (6% do total)
Tingimento/Estamparia	de 10 a 300 L	Alta toxicidade, alta DBO e DQO, sólidos dissolvidos, coloração intensa devido à presença de corantes e pH alcalino

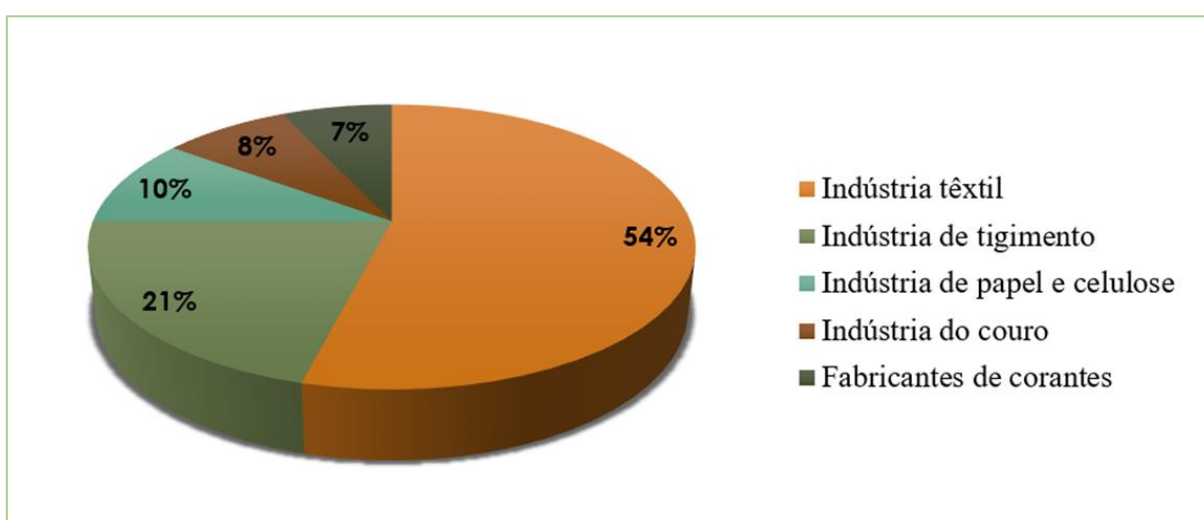
Fonte: Adaptado de Ghaly et al. (2014) e Sahu e Singh (2019)

Em geral, são encontrados em efluentes têxteis grandes quantidades de sais, surfactantes, sólidos dissolvidos, solventes, além de alguns metais como cromo, níquel e cobre (SAHU; SINGH, 2019; TOPRAK; ANIS, 2017). Entretanto, a principal fonte de poluição da água na indústria têxtil são os corantes orgânicos sintéticos. Sendo assim, considera-se que as águas residuais mais críticas do ponto de vista ambiental, geradas durante o beneficiamento, são aquelas provenientes dos processos de tingimento e estamparia (GHALY et al., 2014; SAHU; SINGH, 2019).

Estima-se que, durante as lavagens realizadas nas etapas finais do processo de tingimento, cerca de 20% dos corantes utilizados não sejam absorvidos pelas fibras e, conseqüentemente, sejam perdidos nas águas de lavagem (MAJUMDER et al., 2019). Esse percentual pode variar de acordo com alguns fatores, tais como o método de aplicação utilizado, a afinidade entre a fibra e o corante, o pH do meio, entre outros (ALI; HAMEED; AHMED, 2009). Ainda assim, os efluentes gerados ao final desse processo costumam apresentar alta intensidade de cor, podendo representar um enorme problema para as indústrias e para o meio ambiente (BHARAGAVA; PANKAJ, 2019).

Além disso, a cadeia têxtil é, atualmente, responsável por contribuir com para mais da metade da quantidade de efluentes contendo corantes, que são despejados no meio ambiente ao redor do mundo (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). A Figura 3 mostra o percentual de efluentes descartados no meio ambiente pelos principais segmentos industriais que utilizam ou produzem corantes.

Figura 3 - Principais indústrias responsáveis pela geração de efluentes coloridos



Fonte: Adaptado de Katheresan, Kansedo e Lau (2018)

2.2 DESCARTE INADEQUADO DE EFLUENTES TÊXTEIS: IMPACTOS AMBIENTAIS E OS RISCOS À SAÚDE HUMANA

A resolução nº 001/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1986) define o impacto ambiental como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; e a qualidade os recursos ambientais.

Efluentes têxteis não tratados apresentam riscos e muitos impactos negativos para o meio ambiente. Quando despejados nos mananciais, sem tratamento prévio, provocam uma série de problemas, tais como o aumento da DQO e DBO, elevação da temperatura e variações em termos de acidez e alcalinidade. Além disso, pequenas concentrações de corante ($< 1,0 \text{ mg L}^{-1}$) presentes nesses efluentes já são capazes de conferir cor aos corpos hídricos receptores (GUARATINI; ZANONI, 2000; YAGUB et al., 2014). A Figura 4(a) mostra o Rio Cachoeira na cidade de Joinville (SC), após ter sido contaminado com o efluente de uma indústria têxtil da região, enquanto que a Figura 4(b) traz um caso similar no Rio Capibaribe (PE). Nessas imagens, é possível constatar a presença acentuada de cor decorrente de efluentes oriundos do processamento têxtil e que forem descartados nesses dois rios.

Figura 4 – Lançamento de efluentes têxteis no (a) Rio Cachoeira em Joinville (SC) e (b) no Rio Capibaribe (PE)



Fonte: Jornal A Notícia (2012) e Rodrigues Filho (2012)

Infelizmente, a presença de cor em corpos hídricos não só afeta a qualidade da água, mas também diminui a permeabilidade da luz solar no meio e, conseqüentemente, as atividades fotoquímicas e biológicas da vida aquática são prejudicadas (YAGUB et al., 2014). Além disso, não se pode deixar de mencionar que esses poluentes se acumulam nos tecidos dos peixes e de outros invertebrados aquáticos, podendo ocasionar um desequilíbrio na cadeia alimentar (KANT, 2012; TOPRAK; ANIS, 2017).

Outro problema relacionado à contaminação por corantes é a sua alta resistência à biodegradação. Os corantes utilizados pela indústria têxtil possuem estruturas complexas, aromáticas e heterocíclicas, que os tornam capazes de permanecer por até 50 anos na biota terrestre e aquática (BHARAGAVA; PANKAJ, 2019; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Alguns corantes e seus subprodutos são ainda considerados carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, tanto para animais, quanto para seres humanos. Até onde se sabe, as moléculas de corante nas águas residuais podem levar à disfunção dos múltiplos órgãos, do sistema reprodutivo, e do sistema nervoso central. Os corantes básicos, ácidos, diretos, reativos e dispersivos, são os principais responsáveis por gerar tumores benignos e/ou malignos em seres vivos (SALAZAR-RABAGO et al., 2017; ZHOU et al., 2019).

2.2.2 Normas ambientais

O tratamento de efluentes é obrigatório, em nível nacional, e está previsto nas Resoluções CONAMA nº 357 de 2005 (CONAMA, 2005) e CONAMA nº 430 de 2011 (CONAMA, 2011). Essas normas estabelecem que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências presentes nesses documentos e em outras normas aplicáveis. No estado do Rio Grande do Sul, as indústrias devem também

adequar-se à Resolução nº 355 de 2017 do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA, 2017).

No que se refere à presença de corantes em efluentes, ambos os órgãos ambientais deixam claro em suas resoluções que não é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas em águas doces, que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Além disso, mencionam que não será aceito que efluentes industriais confirmem qualquer mudança de coloração ao corpo hídrico receptor. Por outro lado, nenhuma dessas normas especifica os valores de concentração de corantes aceitáveis na água.

2.3 MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES DA ÁGUA

Visando atender as resoluções mencionadas anteriormente e prevenir possíveis problemas ambientais decorrentes dos corantes, torna-se imprescindível o desenvolvimento de técnicas que sejam capazes de remover essas substâncias das águas de rejeito, antes de descartá-las nos corpos hídricos (SAHU; SINGH, 2019). Bhatnagar e Sillanpää (2010) explicam que a escolha do tratamento de água ideal não é uma tarefa fácil e envolve a consideração de muitos fatores, tais como o espaço disponível para a construção e instalações de equipamentos da estação de tratamento, a confiabilidade do processo, a qualidade desejada da água após tratamento e, principalmente, os custos operacionais.

Atualmente, existem muitos métodos físicos, químicos e biológicos conhecidos que podem ser empregados no tratamento de efluentes que contêm corantes (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013; YAGUB et al., 2014). O Quadro 3 apresenta alguns exemplos desses processos e as duas principais vantagens e desvantagens.

Quadro 3 - Vantagens e desvantagens de métodos para a remoção de corantes da água

Método	Vantagens	Desvantagens
Tratamentos físicos		
Adsorção por carvão ativado	Remove muitos tipos de corantes	Adsorvente caro e de difícil recuperação
Filtração por membranas	Remove todas as classes de corantes	Produção concentrada de lodo e a vida útil da membrana é curta
Troca iônica	Regeneração, sem perdas de adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Coagulação/floculação	Economicamente viável	Geração de grande quantidade de lodo
Tratamentos químicos		
Processos oxidativos	Simplicidade de aplicação	Agente (H ₂ O) precisa ser ativado de alguma forma
Reações de Fenton (H ₂ O ₂ + sais de Fe(II))	Possibilidade de decomposição rápida e eficiente	Geração de lodo
Destruição eletroquímica	Sem consumo de reagentes químicos e sem acúmulo de lodo	Elevadas taxas de fluxo causam um decréscimo direto na remoção de corante
Hipoclorito de sódio	Clivagem das ligações azo dos iniciadores e aceleradores	Formam aminas aromáticas
Tratamentos biológicos		
Descolorização por fungos <i>white-rot</i>	Fungos <i>white-rot</i> são capazes de degradar corantes através de enzimas	A produção de enzimas tem custo geralmente elevado
Sistemas de biorremediação anaeróbia	Permitem que corantes azo e outros corantes solúveis em água possam ser descolorizados	Produção de metano e de sulfito de hidrogênio
Adsorção por biomassa microbiológica viva ou morta	Alguns corantes possuem particular afinidade por interagir com espécies microbiológicas	Não é efetivo para todos os corantes
Outras culturas microbiológicas (bactérias mistas)	Descolorização em 24-30 h	Sob condições aeróbicas, os corantes azo não são prontamente metabolizados

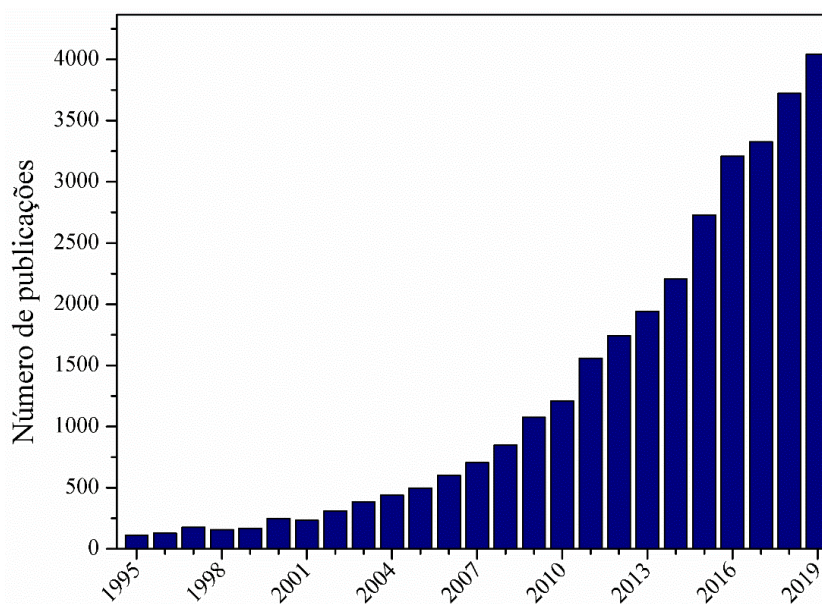
Fonte: Adaptado de Yagub et al. (2014)

Alguns desses métodos já são usados em larga escala. No entanto, não são capazes de atingir a eficiência de remoção desejada. Outros, ainda em escala laboratorial, são bastante eficientes; contudo, apresentam alto custo de implementação e de manutenção (RODRIGUES FILHO, 2012).

A adsorção, por sua vez, tem se destacado dentre as demais tecnologias para o tratamento de água, principalmente devido a sua simplicidade de operação e, por muitas vezes, apresentar elevadas taxas de remoção (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; DEĞERMENCI et al., 2019; RAFATULLAH et al., 2010; YAGUB et al., 2014). Por essas razões, o investimento em pesquisa para o desenvolvimento e o estudo de novos materiais adsorventes que possam ser aplicados na remoção de corantes da água por adsorção tem crescido muito nesses últimos anos.

A Figura 5 apresenta um levantamento realizado pelo site de busca *Web of Science* que mostra a relevância do tema e o aumento do número de publicações relacionadas à utilização da técnica de adsorção na remoção de corantes, do ano de 1995 até o mês de dezembro do ano de 2019.

Figura 5 - Quantidade de publicações relacionadas a estudos de adsorção para a remoção de corantes de águas residuais no período de 1995 até dezembro de 2019.



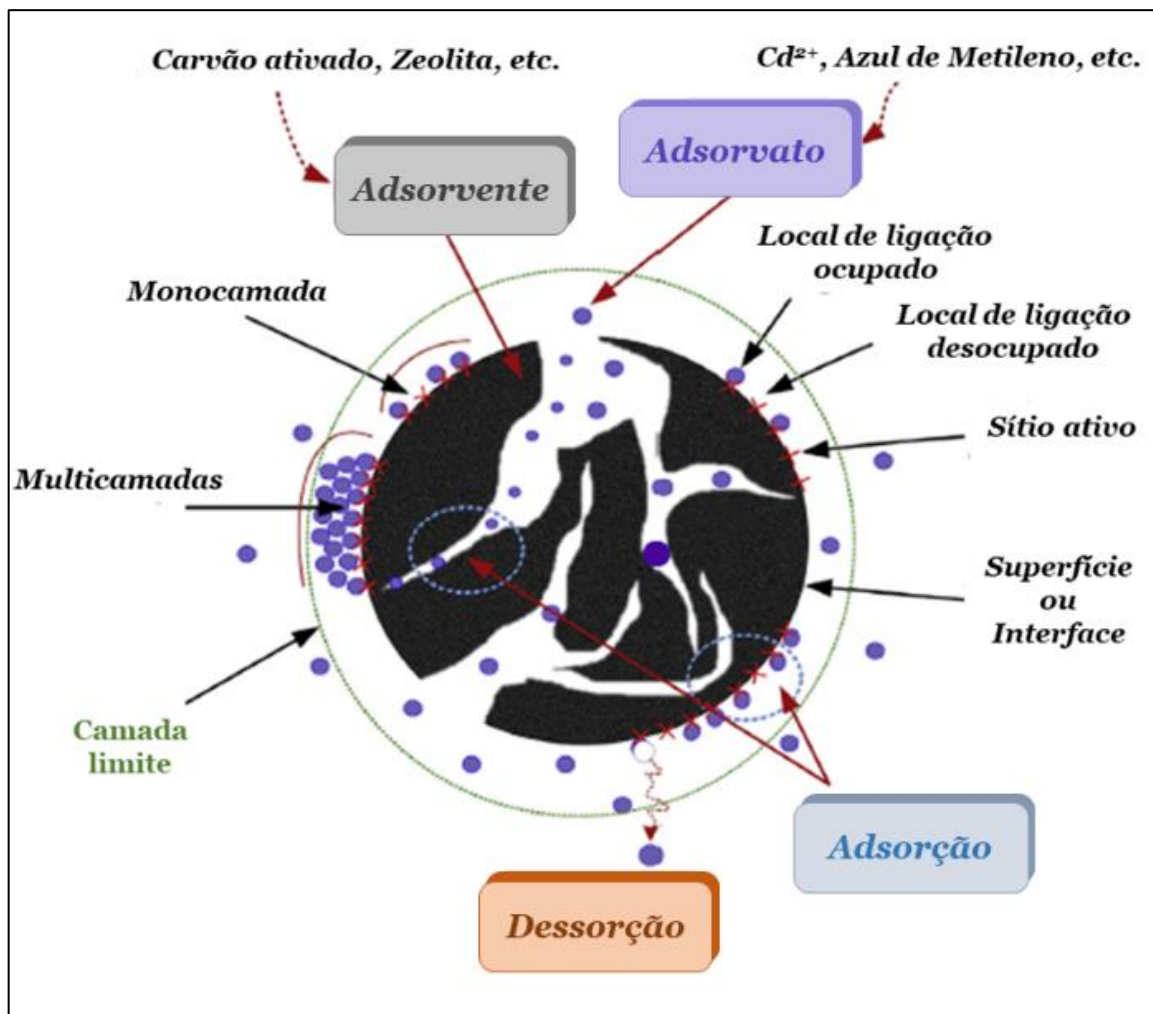
Fonte: Web of Science (2019)

A seguir será apresentada uma discussão mais detalhada a respeito dessa técnica.

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície e que se refere ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases (interface líquido-sólido ou gás-sólido). A substância que acumula na interface é chamada de adsorvato, enquanto o sólido, onde acontece a adsorção, é chamado de adsorvente (DĄBROWSKI, 2001). A Figura 6 ilustra o processo de adsorção e apresenta alguns dos termos básicos utilizados nesse contexto, e que serão discutidos ao longo desse trabalho.

Figura 6 – Processo de adsorção e termos básicos frequentemente utilizados em estudos de adsorção



Fonte: Adaptado de Tran et al. (2017)

Basicamente, a adsorção ocorre da seguinte maneira: o adsorvato é atraído para a superfície do adsorvente, devido à presença de forças desequilibradas e, conseqüentemente, os graus de liberdade e a energia livre da superfície são reduzidos. A transferência do adsorvato na fase líquida para a superfície do adsorvente permanece constante, até que o equilíbrio entre a quantidade de adsorvato que foi adsorvido e a que permanece remanescente na solução seja alcançado (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017)

Dependendo da natureza das forças envolvidas, esse fenômeno pode ser classificado como fisissorção (adsorção física) ou quimissorção (adsorção química) (DĄBROWSKI, 2001). Ciola (1981) explica que a fisissorção ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorvato por meio de forças de van der Waals, que são relativamente fracas e facilitam a reversão do processo de adsorção. Já na quimissorção são formadas ligações iônicas ou covalentes, tornando a interação adsorvente-adsorvato mais forte, e conseqüentemente dificultando a reversão do processo. As características gerais que distinguem a fisissorção da quimissorção estão sumarizadas no Quadro 4.

Quadro 4 - Características gerais da fisissorção e da quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Causada por forças eletrostáticas, de van der Waals, dipolo-dipolo ou por ligações de hidrogênio	Causada por ligações iônicas ou covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
$\Delta H^{\circ}_{ads} < 40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{ads} > 40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo, dependente da reatividade do par adsorvente-adsorvato
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também em altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado, podendo ser recuperado após a dessorção	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Adaptado de Teixeira, Coutinho e Gomes (2001) e Bonilla-Petriciolet et al. (2017)

Existem muitos fatores que devem ser levados em consideração ao se realizar um estudo de adsorção. A escolha do material adsorvente é, de fato, a mais importante, visto que este deve conter uma série de características que favoreçam o processo (TIEN, 2019). Entretanto, alguns parâmetros operacionais podem influenciar na afinidade que existe entre o adsorvente e o adsorvato, melhorando ou prejudicando significativamente o processo (YAGUB et al., 2014). Além disso, estudos como o de equilíbrio, termodinâmica e cinética são igualmente importantes para que haja um melhor entendimento do processo como um todo (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017). Por esse motivo, tais aspectos serão discutidos a seguir.

2.4.1 Influência de parâmetros operacionais no processo de adsorção

O processo de adsorção pode ser influenciado por uma série de parâmetros operacionais, tais como tempo de contato, pH do meio, velocidade de agitação, concentração inicial de adsorvato e quantidade mássica de adsorvente, e por isso devem ser investigados. A importância de cada um desses parâmetros é descrita a seguir (Batzias e Sidiras, 2007; Yagub et al., 2014):

- a) **tempo de contato:** esse é o primeiro parâmetro a ser definido em um estudo de adsorção. Sua importância está, fundamentalmente, em definir o tempo necessário de acompanhamento do processo, levando em consideração que o equilíbrio do sistema tenha sido atingido;
- b) **pH inicial do meio:** em geral, a eficiência de adsorção é altamente dependente do pH da solução, dado que a alteração do pH inicial do meio, leva à variação no grau de ionização do adsorvato. Em outras palavras, o pH inicial do meio pode ativar ou desativar sítios ativos presentes na superfície do material adsorvente;

- c) **velocidade de agitação:** esse parâmetro é responsável por melhorar a distribuição do adsorvente na solução e fornecer a força motriz necessária para que a adsorção ocorra;
- d) **quantidade mássica de adsorvente:** a quantidade de massa de adsorvente utilizada influencia na disponibilidade de sítios ativos presentes para interagir com o adsorvato presente em solução aquosa;
- e) **concentração inicial de adsorvato:** a concentração inicial do adsorvato é importante na adsorção, uma vez que uma determinada massa de material adsorvente só pode remover uma quantidade fixa de corante. Normalmente, a remoção do adsorvato diminui com o aumento da concentração inicial do mesmo. Entretanto, quanto maior a sua concentração, maior a força motriz de difusão que auxilia a conduzi-lo aos sítios de adsorção.

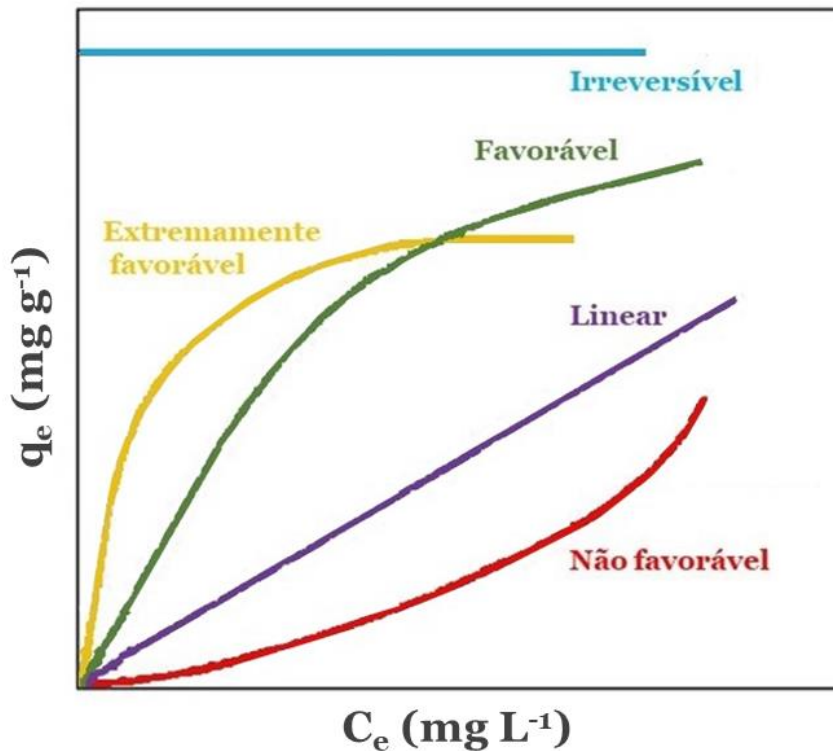
2.4.2 Equilíbrio do processo de adsorção

Dados precisos de equilíbrio são essenciais para a análise e projeto de um sistema de separação por adsorção, visto que é através desse estudo que a eficiência de um adsorvente pode ser avaliada (DO, 1998; YAGUB et al., 2014). Para que seja possível obter essas informações, se faz necessária a construção de isotermas, que são diagramas que descrevem a relação entre a quantidade de soluto que é adsorvida pelo sólido adsorvente e a concentração que permanece em solução, em uma determinada temperatura (DĄBROWSKI, 2001; DO, 1998; FOO; HAMEED, 2010).

Weber e Chakravorti (1974) propuseram cinco formas típicas de isotermas para avaliar a adsorção em meio aquoso, que podem ser visualizadas na Figura 7. A isoterma linear passa pela origem e mostra que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no

fluido, não indicando uma capacidade máxima de adsorção. As isothermas côncavas, por sua vez, são chamadas de favoráveis por representarem processos onde uma carga sólida relativamente alta pode ser adsorvida, mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isothermas convexas, por outro lado, são chamadas de não favoráveis, devido à pequena remoção em baixas concentrações. Por fim, a isoterma irreversível, caracterizada por uma adsorção inicial repentina, indica uma elevada afinidade entre adsorvente e adsorvato (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Figura 7 - Representação das isothermas de adsorção de Weber e Chakravorti (1974)



Fonte: Adaptado de Weber e Chakravorti (1974)

Vários modelos para isothermas podem ser adotados, a fim de correlacionar os dados experimentais de equilíbrio e quantificar a capacidade de adsorção do adsorvente estudado. Alguns exemplos são: Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich. No entanto, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais conhecidos e

utilizados para avaliar processos de adsorção que visam à remoção de corantes de águas residuais (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; FOO; HAMEED, 2010; YAGUB et al., 2014).

2.4.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (1916) baseia-se na proposição de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos. Cada sítio, por sua vez, é capaz de reter apenas uma única espécie e dispõe da mesma capacidade energética que todos os outros sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente (adsorção homogênea). Além disso, esse modelo também supõe que não existe interação entre as espécies adsorvidas e, portanto, que ocorre apenas a formação de monocamada (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; FOO; HAMEED, 2010). No equilíbrio, a isoterma de Langmuir na sua forma não-linear é dada pela Equação (1):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente (mg g^{-1}), assumindo uma única camada de recobrimento do adsorvato; C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir equilíbrio (mg L^{-1}); e k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

Para verificar se o processo de adsorção é favorável ou não, a constante adimensional R_L , também conhecida como fator de separação, pode ser determinada, utilizando-se a Equação (2):

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (2)$$

onde, k_L é a constante isotérmica de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1}). Nesse sentido, os valores obtidos para R_L indicam o favorecimento ou não do processo de adsorção, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Características do processo de adsorção definidas pelo fator R_L

Fator de separação (R_L)	Processo de adsorção
0	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
1	Linear
> 1	Desfavorável

Fonte: Foo e Hameed (2010)

2.4.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich (1906) foi desenvolvido para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, em termos de distribuição de energia de interação. Esse modelo assume adsorção em multicamadas e, portanto, supõe que o processo de adsorção seja ilimitado. Em outras palavras, o modelo não prevê a saturação do adsorvente (DO, 1998; FOO; HAMEED, 2010). A equação de Freundlich na sua forma não-linear está representada na Equação (3):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e é a concentração de soluto em equilíbrio na solução (mg L^{-1}); e k_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e n (adimensional) são constantes que dependem da temperatura. A constante de Freundlich (k_F) está relacionada diretamente com a capacidade de adsorção, o que indica que quanto maior o seu valor, maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O parâmetro empírico n , por outro lado, está relacionado com a intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. Quando os valores de n encontram-se no intervalo de 1,0 a 10,0, o processo de adsorção é favorável (FOO; HAMEED, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

2.4.3 Termodinâmica do processo de adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção traz uma série de informações que podem auxiliar no entendimento do processo analisado. Através desse estudo, é possível avaliar se a adsorção é favorável e espontânea, endotérmica ou exotérmica, verificar a magnitude do distúrbio na interface sólido-líquido e, também, inferir sobre a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção) (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; YAGUB; SEN; ANG, 2012). Para tanto, é necessário calcular os três principais parâmetros termodinâmicos: a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}°), a variação de entalpia (ΔH_{ads}°) e a variação de entropia (ΔS_{ads}°) (DOKE; KHAN, 2013).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}°) pode ser calculada por meio da Equação (4):

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln k_e \quad (4)$$

onde, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (em K) e k_e é a constante de equilíbrio, que é dada pela Equação (5) (DOKE; KHAN, 2013):

$$k_e = \frac{C_s}{C_e} \quad (5)$$

onde, C_s é a concentração de corante na superfície do adsorvente (mg L^{-1}) e C_e é a concentração de corante remanescente na solução no equilíbrio (mg L^{-1}). A concentração de corante na superfície do adsorvente (C_s) pode ser calculada através da diferença entre a concentração inicial de corante (C_0) e a sua concentração no equilíbrio (C_e).

Já a variação da entalpia (ΔH_{ads}°) e a variação da entropia (ΔS_{ads}°) do processo de adsorção podem ser calculadas, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta $\ln k_e$ versus $1/T$ proveniente da equação de van't Hoff, expressa pela Equação (6) (DOKE; KHAN, 2013):

$$\ln k_e = \frac{-\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^\circ}{R} \quad (6)$$

Dependendo dos valores encontrados para cada um desses parâmetros, as seguintes conclusões podem ser levadas em consideração (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; FAUST; OSMAN, 1987):

- a) a obtenção de valores negativos para a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}°) mostra que o processo é favorável e espontâneo. Além disso, quanto mais negativos forem esses valores, mais favorável e espontânea é a adsorção;
- b) valores negativos de variação de entalpia (ΔH_{ads}°) indicam que o processo é exotérmico, enquanto que valores positivos indicam que o processo é endotérmico.

Além disso, a obtenção de valores de 5,0 a 40,0 kJ mol⁻¹ mostram que a adsorção é física, e aqueles entre 40,0 a 800,0 kJ mol⁻¹ mostram que a adsorção é química;

c) valores negativos encontrados para a variação de entropia (ΔS_{ads}°) mostram que há uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido/líquido durante a adsorção; por outro lado, valores positivos sugerem o aumento da mesma.

2.4.4 Cinética do processo de adsorção

O estudo da cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, e possibilita determinar a taxa de adsorção que pode ser calculada através de modelos cinéticos. O conhecimento da cinética, por sua vez, é de extrema importância para o dimensionamento de sistemas que serão utilizados para o tratamento de efluentes (HO; MCKAY, 1999; YAGUB et al., 2014).

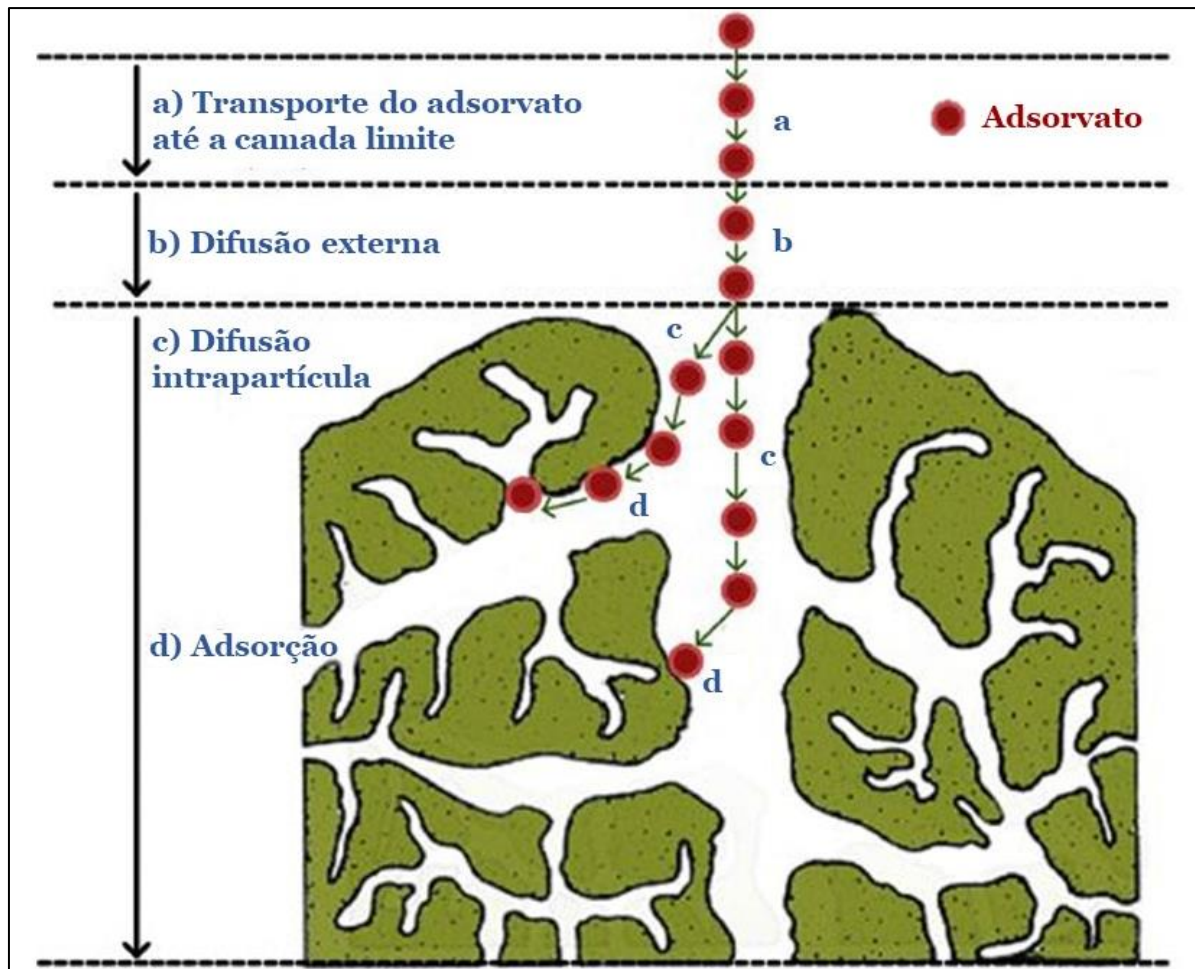
De acordo com Plazinski et al. (2009), a descrição da cinética da adsorção é complexa, pois leva em consideração a evolução do processo em condições de não-equilíbrio. Segundo Walter (1984), o processo de adsorção pode ser descrito em quatro etapas principais, as quais estão representadas na Figura 8.

A primeira etapa do processo adsorptivo consiste no transporte do adsorvato que se encontra no seio da solução, até a camada limite¹ que contorna o adsorvente. Na maioria dos casos, esse estágio ocorre muito rapidamente e sua contribuição é considerada insignificante. A segunda etapa é conhecida como difusão externa. Nesse estágio, as moléculas de adsorvato atravessam lentamente a camada limite e aproximam-se da superfície do adsorvente. A terceira etapa, denominada de difusão intrapartícula, envolve o transporte do adsorvato para os poros e locais mais internos do adsorvente. Essa etapa também é considerada lenta. O

¹ Não existe uma camada real em torno do grânulo, mas o termo é usado para descrever a resistência à transferência de massa na superfície da partícula (FAUST; OSMAN, 1987).

último estágio, por sua vez, geralmente ocorre muito rapidamente e, é quando ocorre, de fato, a adsorção do soluto nos locais ativos presentes nas superfícies interiores dos poros (FAUST; OSMAN, 1987; HAMDIOUI, 2006; TRAN et al., 2017).

Figura 8 - Processos envolvidos na adsorção por adsorventes porosos



Fonte: Adaptado de Tran et al. (2017).

Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos ao longo dos anos com o intuito de descrever a cinética de processos de adsorção. Em geral, esses modelos se dividem em dois principais grupos: os modelos reacionais e os modelos difusionais. Ambos são usados para descrever as peculiaridades cinéticas da operação de adsorção, porém, eles são completamente diferentes em sua essência (QIU et al., 2009). Os modelos difusionais são construídos considerando as etapas (b), (c) e (d) da Figura 8. Já os modelos reacionais baseiam-se na

adsorção como um fenômeno único e, portanto, não fornecem informações detalhadas sobre as etapas de difusão mencionadas anteriormente (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

Equações reacionais como a de Lagergren (1898) (pseudoprimeira ordem) e a de Blanchard et al. (1984) (pseudossegunda ordem) são as mais utilizadas na literatura e frequentemente descrevem bem os dados coletados em sistemas onde o adsorvato é um composto orgânico, e o adsorvente um material lignocelulósico, conforme pode ser constatado nos trabalhos de Ofomaja (2008), Sebeia et al. (2019) e Zhang et al. (2014). Por esse motivo, esses dois modelos serão avaliados no presente trabalho e descritos a seguir.

2.4.4.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

De acordo com Plazinski et al. (2009), a equação de pseudoprimeira ordem, proposta por Lagergren (1898), é provavelmente o modelo mais antigo conhecido para descrever a taxa de adsorção em sistemas sólido-líquidos. Além disso, tem sido uma das equações cinéticas mais utilizadas até o momento. O modelo de pseudoprimeira ordem na sua forma não-linear encontra-se descrito na Equação (7):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

onde, q_e e q_t são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg g^{-1}); e k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) que determina o quão rápido o equilíbrio pode ser alcançado no sistema.

O modelo de pseudoprimeira ordem normalmente apresenta um bom ajuste para processos onde são utilizadas soluções muito diluídas, ou ainda em situações onde a adsorção

ocorre rapidamente, atingindo o equilíbrio entre 20 e 30 min de ensaio (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; PLAZINSKI et al., 2009).

2.4.4.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

Em 1984, Blanchard et al. (1984) propuseram a equação de pseudossegunda ordem para a remoção de metais pesados da água, utilizando zeólitas naturais. Esse modelo está representado na sua forma não-linear pela Equação (8):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

onde, q_t e q_e são a capacidade de adsorção no tempo e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}); e k_2 é a constante cinética de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (TRAN et al., 2017).

A equação de pseudossegunda ordem aceita o pressuposto de que a taxa da reação, que ocorre na superfície do adsorvente, é responsável pela cinética da remoção (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009). Além disso, é frequentemente aplicada com sucesso à adsorção de íons metálicos e corantes de soluções aquosas (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

2.4.5 Materiais adsorventes

Sabe-se que a maioria das substâncias sólidas possui alguma capacidade de adsorção. No entanto, apenas algumas delas atendem aos requisitos necessários para se qualificar como adsorventes para uso prático (TIEN, 2019). Em princípio, um adsorvente deve ser escolhido,

levando-se em consideração alguns fatores, como por exemplo: apresentar baixo custo, disponibilidade, elevada área superficial e volume de poros, estabilidade mecânica, térmica e química, facilidade de regeneração, ser capaz de fornecer uma cinética rápida e, principalmente, apresentar uma boa capacidade de adsorção e alta eficiência (BONILLA-PETRICIOLET, 2017).

Embora algumas dessas informações possam ser obtidas facilmente com a realização de uma busca prévia na literatura, existem algumas características do material que somente poderão ser avaliadas experimentalmente e, também, com o auxílio de técnicas instrumentais de caracterização (DĄBROWSKI, 2001; TIEN, 2019). Desse modo, a realização de análises como microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), análise superficial pela isoterma de BET, entre outras, são fundamentais e fornecem informações importantes sobre a estrutura e a morfologia do sólido a ser empregado (TRAN et al., 2017; WORCH, 2012).

Atualmente, os materiais adsorventes comerciais mais conhecidos e utilizados em processos de adsorção pelas indústrias são os seguintes: alumina, sílica gel, carvão ativado e zeólitas. Dentre esses, o carvão ativado é o mais comumente empregado e é referência em processos de adsorção (SAHU; SINGH, 2019).

Resumidamente, o carvão ativado é produzido por um processo que consiste na desidratação de matéria-prima e carbonização, seguido de ativação. O produto obtido normalmente possui uma estrutura muito porosa e uma grande área superficial, que pode variar de 600 a 2.000 m² g⁻¹. Essa forma de preparação confere ao carvão ativado características que possibilitam que esse material apresente uma alta capacidade de adsorção, além de uma alta eficiência na remoção de poluentes da água. Entretanto, embora o carvão ativado possua uma série de vantagens, a sua difícil recuperação e reutilização, aliados ao seu

custo, representam ainda um sério problema nesse contexto (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; RAFATULLAH et al., 2010).

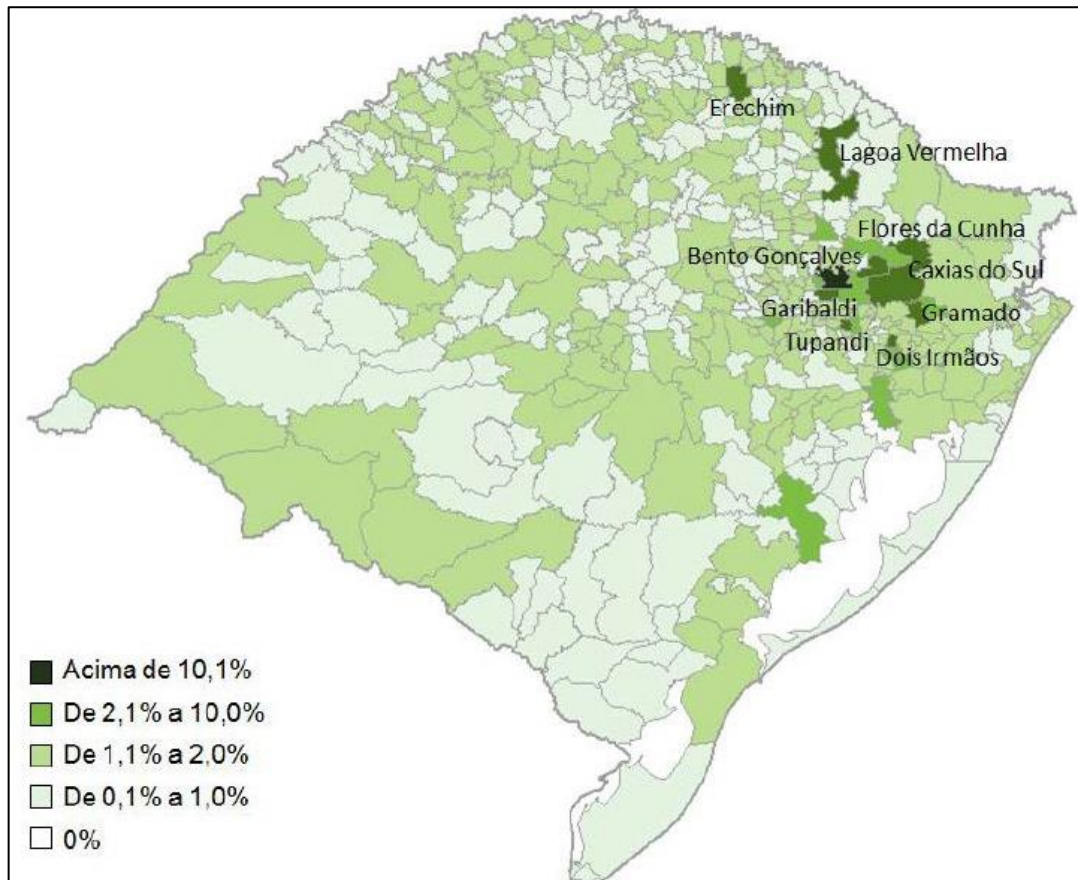
Em função disso, nas últimas décadas, o interesse por adsorventes provenientes de resíduos sólidos tem crescido consideravelmente. O estudo de materiais dessa natureza para processos de adsorção é impulsionado pela busca incessante por soluções simples e de baixo custo. Em geral, esses materiais adsorventes apresentam uma menor área superficial que os convencionais. Entretanto, possuem a vantagem de serem aplicados de forma rápida, pois muitas vezes não exigem tratamento prévio, ou necessitam apenas de uma simples preparação (WORCH, 2012).

Dentre os principais resíduos de origem vegetal, a serragem tem se destacado, sendo, atualmente, uma das biomassas mais estudadas para remover corantes e outros poluentes da água. Por esse motivo, uma discussão mais detalhada a respeito da aplicação desse material em processos de adsorção será apresentada a seguir.

2.5 RESÍDUOS DE MADEIRA: UMA OPÇÃO SUSTENTÁVEL PARA REMOÇÃO DE CORANTES DA ÁGUA

O Rio Grande do Sul vem, ano após ano, se firmando como o maior exportador de móveis do país. Em 2015, o Estado possuía 2.750 indústrias moveleiras, o que representava cerca de 13,3% das empresas brasileiras. Nesse mesmo ano, a indústria de móveis estadual chegou a faturar aproximadamente 7 bilhões de reais (MOVERGS, 2015). Sendo assim, esse setor representa um dos principais segmentos da economia gaúcha. A Figura 9 mostra os principais municípios moveleiros do Rio Grande do Sul e o percentual de mão de obra direcionada a esse setor em cada um deles.

Figura 9 - Distribuição percentual da mão de obra moveleira nos diferentes municípios do Estado do Rio Grande do Sul



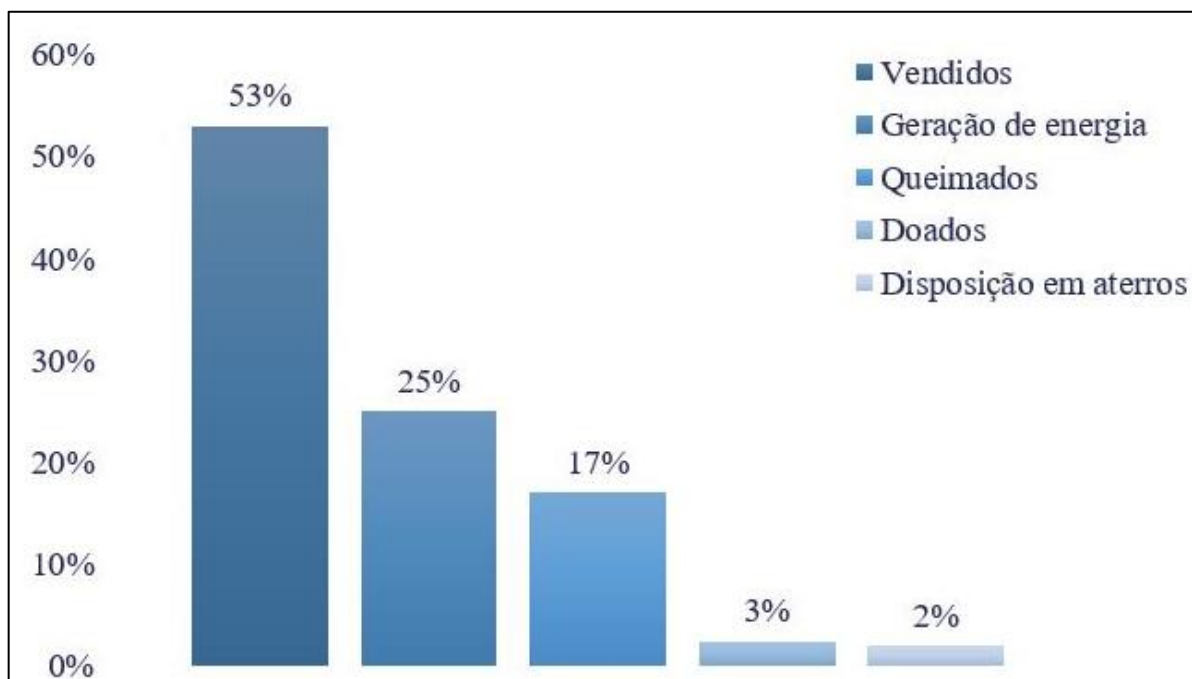
Fonte: Relatório setorial MOVERGS (2015)

Infelizmente, devido aos processos utilizados para a transformação da madeira, a indústria moveleira se configura, atualmente, como uma das principais colaboradoras para a geração de resíduos sólidos. Em 2009, Hillig, Schneider e Pavoni fizeram um levantamento da quantidade mensal estimada de resíduos de madeira gerados no polo moveleiro do Rio Grande do Sul. Nesse estudo foi constatado que, nas 94 empresas visitadas, são produzidas aproximadamente 1.381 toneladas de resíduos de madeira.

Alguns anos antes, Schneider et al. (2003) mostraram que os processos utilizados para o descarte desses resíduos são ambientalmente incorretos. Nesse estudo de caso, os autores verificaram que a maior parte dos resíduos é vendida para aviários ou possui destinação desconhecida, enquanto que o restante é destinado à geração de energia, queimado,

doado, ou ainda, disposto em aterros. A Figura 10 apresenta a proporção dos diferentes destinos finais dos resíduos de madeira, calculados em função do total dos resíduos gerados pelas 26 empresas visitadas.

Figura 10 - Destino dos resíduos de madeira gerados pelas indústrias de móveis na cidade de Bento Gonçalves (RS)



Fonte: Adaptado de Schneider et al. (2003)

Segundo Brito e Cunha (2009), a má disposição de resíduos de madeira no meio ambiente pode resultar na contaminação do solo através da liberação de produtos químicos que foram agregados à madeira durante seu processo de produção. Sendo assim, os autores enfatizam a importância de aplicar esses resíduos na produção de novos materiais, ou ainda em processos que viabilizem um destino mais nobre para os mesmos.

Nesse contexto, diversas pesquisas têm mostrado a possibilidade de aplicação dos subprodutos da cadeia produtiva madeireira/moveleira para remover corantes da água. A Tabela 4 traz alguns trabalhos encontrados na literatura, que avaliaram a capacidade de adsorção de serragens de madeira de diversas espécies na remoção de AM.

Tabela 4 - Capacidades de adsorção de serragens na remoção de AM

Serragem de madeira	Capacidade de adsorção (q_t , mg g ⁻¹)	Referência
<i>Picea abies</i> bruta	17,90	Janoš et al. (2009)
<i>Picea abies</i> tratada com Na ₂ CO ₃	58,85	Janoš et al. (2009)
<i>Pinus durangensis</i>	85,00	Salazar-Rabago et al. (2017)
<i>Fagus</i>	9,78	Batzias e Sidiras (2007b)
<i>Fagus</i> tratada com H ₂ SO ₄	30,50	Batzias e Sidiras (2007b)
<i>Pinus sylvestris</i> L.	38,72	Sidiras et al. (2011)
<i>Pinus sylvestris</i> L. auto-hidrolisada	88,02	Sidiras et al. (2011)
Mistura de serragens de diferentes espécies	76,92	Singh et al. (2015)
<i>Pinus tabulaeformis</i> tratada com ácido cítrico	111,46	Zou et al. (2013)
Serragem bruta de pinheiro	27,19	Zhang et al. (2014)
Serragem de pinheiro tratada com ácido cítrico	76,44	Zhang et al. (2014)

Fonte: a autora (2020)

Janoš et al. (2009) estudaram a remoção de AM por adsorção e avaliaram a capacidade adsorptiva da serragem de *Picea abies* em sua forma bruta e após pré-tratamentos com HCl, Na₂CO₃ e Na₂HPO₄. O objetivo do trabalho era avaliar se a modificação da serragem promoveria alguma melhoria na capacidade de adsorção do corante. Nesse estudo, os autores concluíram que o pré-tratamento realizado com Na₂CO₃ foi aquele que aumentou significativamente a capacidade de adsorção da serragem de *Picea abies*, e que o pré-tratamento realizado com HCl prejudicou o processo analisado.

Salazar-Rabago et al. (2017) avaliaram o efeito de algumas condições de operação na adsorção de AM, utilizando a serragem de *Pinus durangensis* em sua forma bruta. Nesse estudo, verificou-se que o pH inicial do meio (alcalino) e temperaturas elevadas favorecem o

processo. Além disso, os autores propuseram um mecanismo para a adsorção e mostraram que a remoção do corante AM pela serragem de *Pinus durangensis* ocorre, principalmente, por meio de forças eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

No estudo de Batzias e Sidiras (2007b) foi verificada a eficiência da serragem de *Fagus* bruta e, também, a tratada com H₂SO₄. Os resultados mostraram que o tratamento com o ácido aumentou as propriedades de adsorção da referida serragem e que essa melhora possivelmente esteja relacionada à abertura da estrutura lignocelulósica e ativação da superfície interna da serragem. Além disso, a modificação da serragem proporcionou um aumento da área superficial da mesma, de 2,0 m² g⁻¹ para 6,0 m² g⁻¹ após o tratamento.

Sidiras et al. (2011) avaliaram a capacidade de adsorção da serragem de *Pinus sylvestris* L. para remover o corante AM da água, na sua forma bruta e após passar por auto-hidrólise. Nesse estudo, os autores constataram que a auto-hidrólise diminuiu significativamente as quantidades de celulose e hemicelulose presentes na amostra de serragem. Por outro lado, a quantidade de lignina manteve-se inalterada. Além disso, verificou-se que o tratamento proporcionou um aumento na rugosidade e na área superficial da serragem, fazendo com que as propriedades adsorptivas do material melhorassem.

Singh et al. (2015) utilizaram serragem de madeira proveniente de diferentes serrarias para remover AM da água. Esses autores constataram que a serragem disponível naquela região de estudo poderia ser aplicada como um adsorvente de baixo custo bastante efetivo, atingindo remoções de até 99%.

Zou et al. (2013) modificaram a serragem de *Pinus tabulaeformis* com ácido cítrico para utilizá-la como adsorvente na remoção de AM da água. Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção da serragem é fortemente afetada por parâmetros experimentais, sendo que ela melhora com o aumento do pH inicial do meio, da concentração inicial de corante e da temperatura; porém, diminui com o aumento da quantidade mássica de

adsorvente. Além disso, os autores concluíram que a serragem de *Pinus tabulaeformis* modificada com ácido cítrico poderia ser utilizada como um adsorvente eficaz e de baixo custo para a remoção do corante analisado.

De maneira análoga ao estudo de Zou et al. (2013), Zhang et al. (2014) modificaram uma serragem de pinheiro (sem especificar a espécie) com ácido cítrico e fizeram ensaios de adsorção com a mesma, em sua forma bruta e tratada, para remover AM e íons Cu^{2+} da água. Nos resultados obtidos para o referido corante, os autores constataram que a serragem tratada apresentou uma maior capacidade de adsorção. Eles explicam que o ácido cítrico age como um agente de reticulação e forma ligações éster com a celulose e a lignina, presentes na serragem. Com isso, grupos carboxila são introduzidos na superfície do material, aumentando a proporção de sítios ativos disponíveis para interagir com o AM.

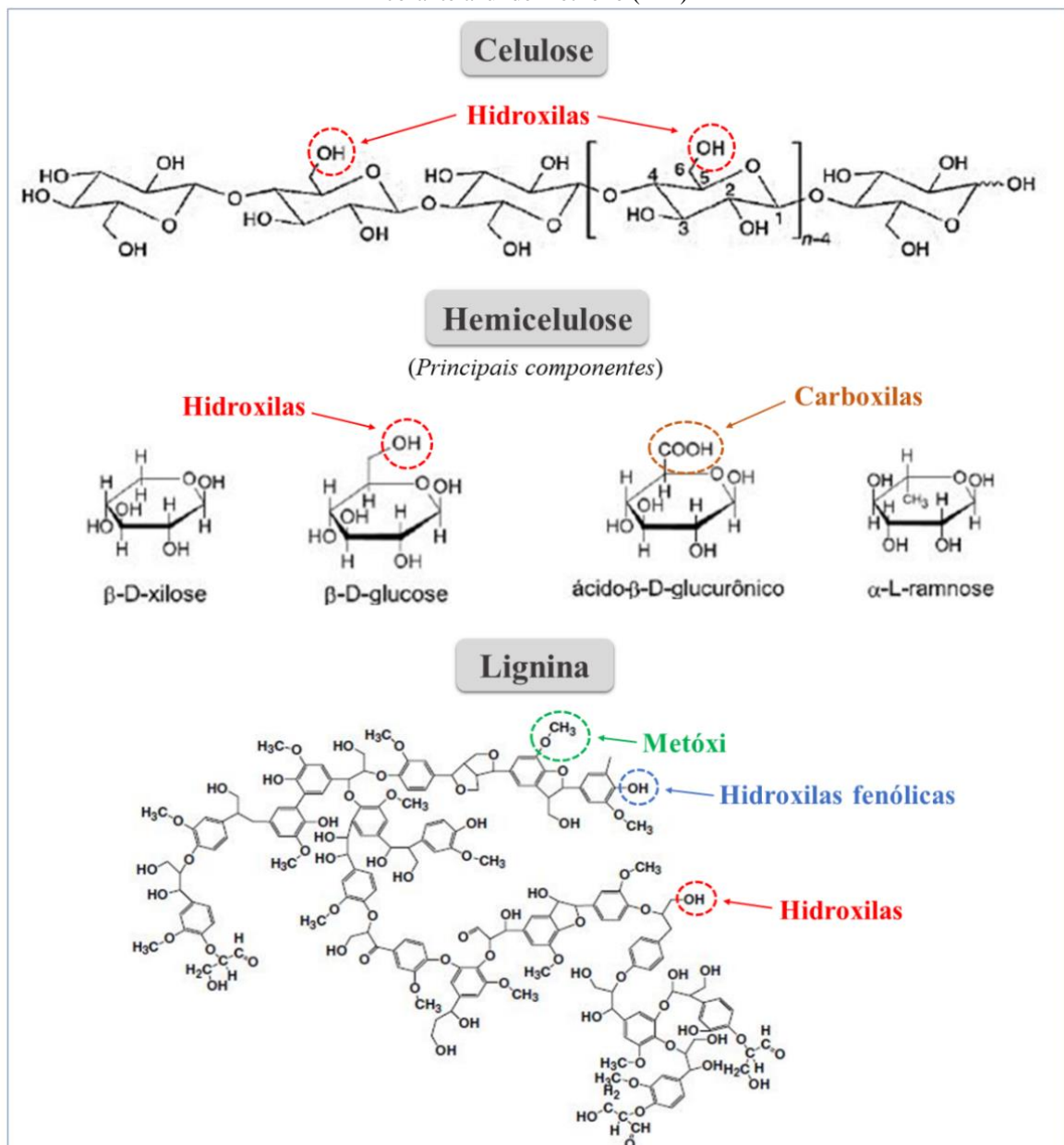
Todos esses autores enfatizam que o principal motivo da aplicação da serragem de madeira em processos adsorptivos para a remoção de corantes é o fato de que esse material é constituído essencialmente por celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose é um composto formado por uma longa cadeia de moléculas de glicose, ligadas entre si primariamente com ligações β -(1-4) glicosídicas. Hemiceluloses são polímeros ramificados compostos por xilose, arabinose, galactose, manose e glicose. Esses compostos se ligam aos feixes de fibrilas de celulose para formar microfibrilas, e também se reticulam com a lignina, criando uma teia complexa de ligações que fornecem resistência estrutural e dificultam a degradação microbiana. A lignina, por sua vez, é um biopolímero complexo, composto de unidades de fenilpropano, que são reticuladas umas às outras por uma variedade de diferentes ligações químicas (BATZIAS; SIDIRAS, 2007a; DJILALI et al., 2016; GUPTA et al., 2016).

A importância desses constituintes na estrutura de adsorventes é tão relevante que muitos trabalhos propõem o isolamento dessas substâncias, com o intuito de as utilizarem

como adsorventes em sua forma intrínseca para remover substâncias indesejáveis da água (BORTOLUZ et al., 2019; GUPTA et al., 2016; SUPANCHAIYAMAT et al., 2019). A celulose, a hemicelulose e a lignina possuem uma ampla variedade de grupos funcionais oxigenados, conforme pode ser visualizado na Figura 11, desempenhando um papel fundamental na interação com as moléculas de corante por meio de diversos mecanismos (BATZIAS; SIDIRAS, 2007a; SALAZAR-RABAGO et al., 2017).

Figura 11 - Principais grupos funcionais presentes em materiais lignocelulósicos responsáveis pela adsorção do corante azul de metileno (AM)



Fonte: Adaptado de Parajuli et al. (2005) e Bonetto (2016)

A estrutura da madeira também contém uma pequena quantidade de extrativos que são componentes que não fazem parte da estrutura química da parede celular, mas que influenciam na resistência ao ataque de fungos e insetos, na cor, odor, permeabilidade, densidade e dureza da madeira. Os extrativos incluem lipídios, compostos fenólicos, terpenoides, ácidos graxos, ácidos resínicos, corantes e ceras, podendo ser facilmente removidos com água quente, etanol, benzeno e outros solventes orgânicos neutros. Geralmente, o teor desses extrativos varia de 2% a 5% em massa, mas em algumas espécies podem representar cerca de 15% (DJILALI et al., 2016; MOREIRA; FAZION; RIBEIRO, 2016; POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012).

No que se refere ao mecanismo de adsorção, se considera que a maior parte dos processos adsorptivos que utilizam biomassas como adsorventes sejam controlados por forças físicas. Sendo assim, as principais interações que podem ocorrer entre o adsorvato e os grupos funcionais presentes na estrutura da madeira são as forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. Além disso, a presença de anéis aromáticos nas moléculas estruturais da serragem possibilitam a ocorrência de interações π - π anel com o corante (DJILALI et al., 2016; YAGUB et al., 2014).

Não se pode deixar de mencionar que o resíduo de madeira é um material relativamente abundante, de baixo custo e capaz de remover muitos tipos de poluentes da água, fazendo com que sua aplicação em processos para a remediação de efluentes se apresente como uma alternativa bastante atrativa para as indústrias. Além disso, é importante ressaltar que a aplicação desse subproduto no tratamento de efluentes pode contribuir simultaneamente para a minimização de dois problemas ambientais frequentes enfrentados pelo setor industrial (BATZIAS; SIDIRAS, 2007a; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; DJILALI et al., 2016).

No Brasil, algumas espécies específicas de árvores são plantadas em larga escala, para posteriormente serem utilizadas na produção de móveis. Nesse sentido, a madeira de *Pinus elliottii* é uma das mais conhecidas, sendo frequentemente aplicada para essa finalidade.

2.5.1 Madeira de *Pinus elliottii*

Pinus elliottii (Figura 12) é uma espécie de conífera pertencente à família Pinaceae, característica pela produção de resina em todos os seus gêneros. Nativa do sudeste dos Estados Unidos, a espécie se destacou por apresentar viabilidade em ser plantada no Brasil para intuito comercial, visando à produção de madeira e resina (SUARDI JÚNIOR, 2016).

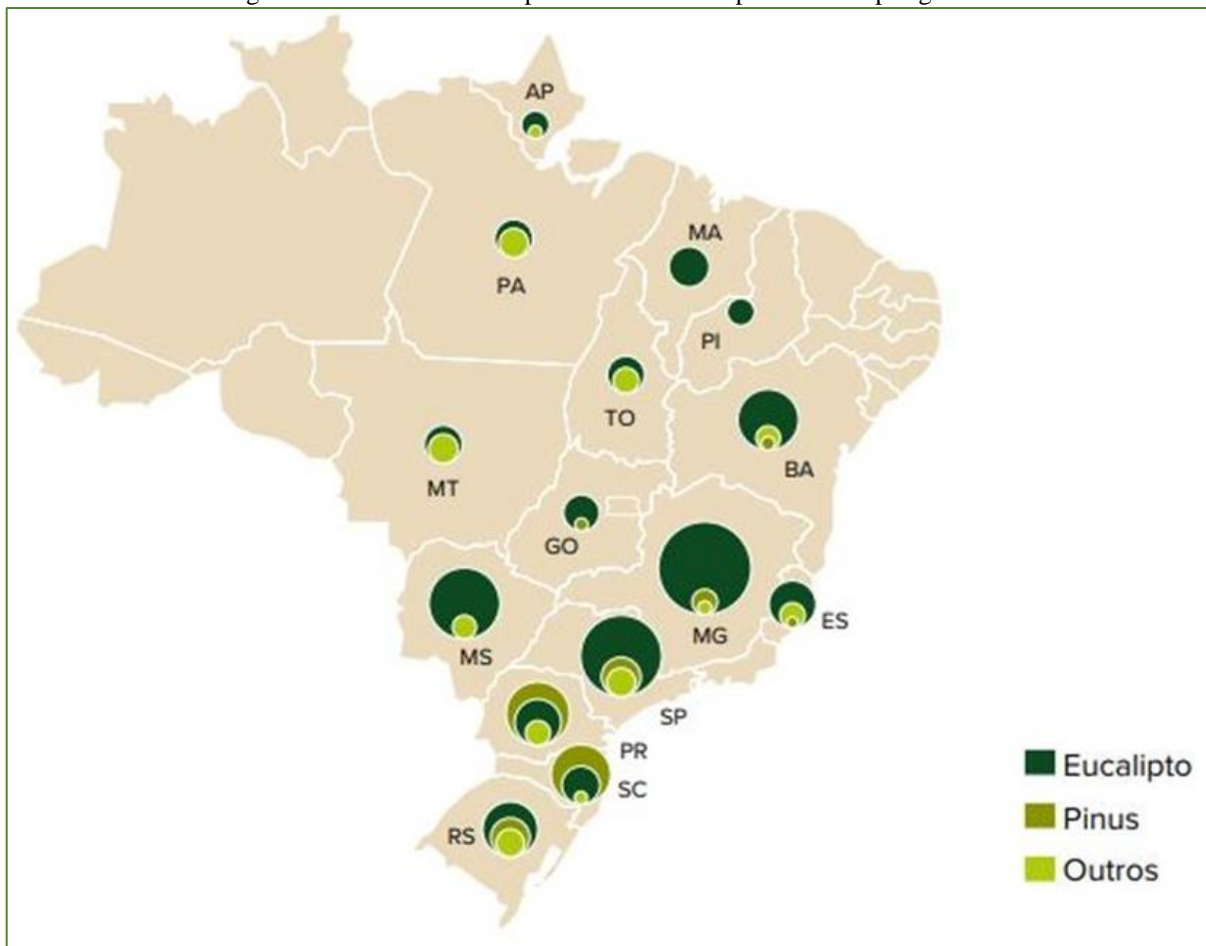
Figura 12 - Árvore da espécie de *Pinus elliottii*



Fonte: Wikipédia (2020)

Atualmente, o *Pinus* é a segunda espécie de árvore mais plantada no país (Figura 13), ocupando, no ano de 2018, cerca de 1,6 milhão de hectares (BRAZILIAN TREE INDUSTRY, 2019).

Figura 13 - Área de árvores plantadas no Brasil por Estado e por gênero



Fonte: IBÁ (2019)

O plantio dessa espécie concentra-se principalmente nos Estados do Paraná (42%) e de Santa Catarina (34%), seguidos de Rio Grande do Sul (12%) e São Paulo (8%). Nos últimos sete anos, a área plantada com esse gênero manteve-se praticamente estável, concentrando-se cada vez mais dentro destes quatro Estados (BRAZILIAN TREE INDUSTRY, 2019).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

A serragem bruta de *Pinus elliottii* (Figura 14) foi coletada na Madeireira Madarco S/A Indústria e Comércio, localizada no município de Caxias do Sul (RS). O material foi gerado como subproduto no processo de fabricação de estrados para camas, a partir de madeira sem qualquer tipo de tratamento anterior.

Figura 14 - Serragem bruta de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

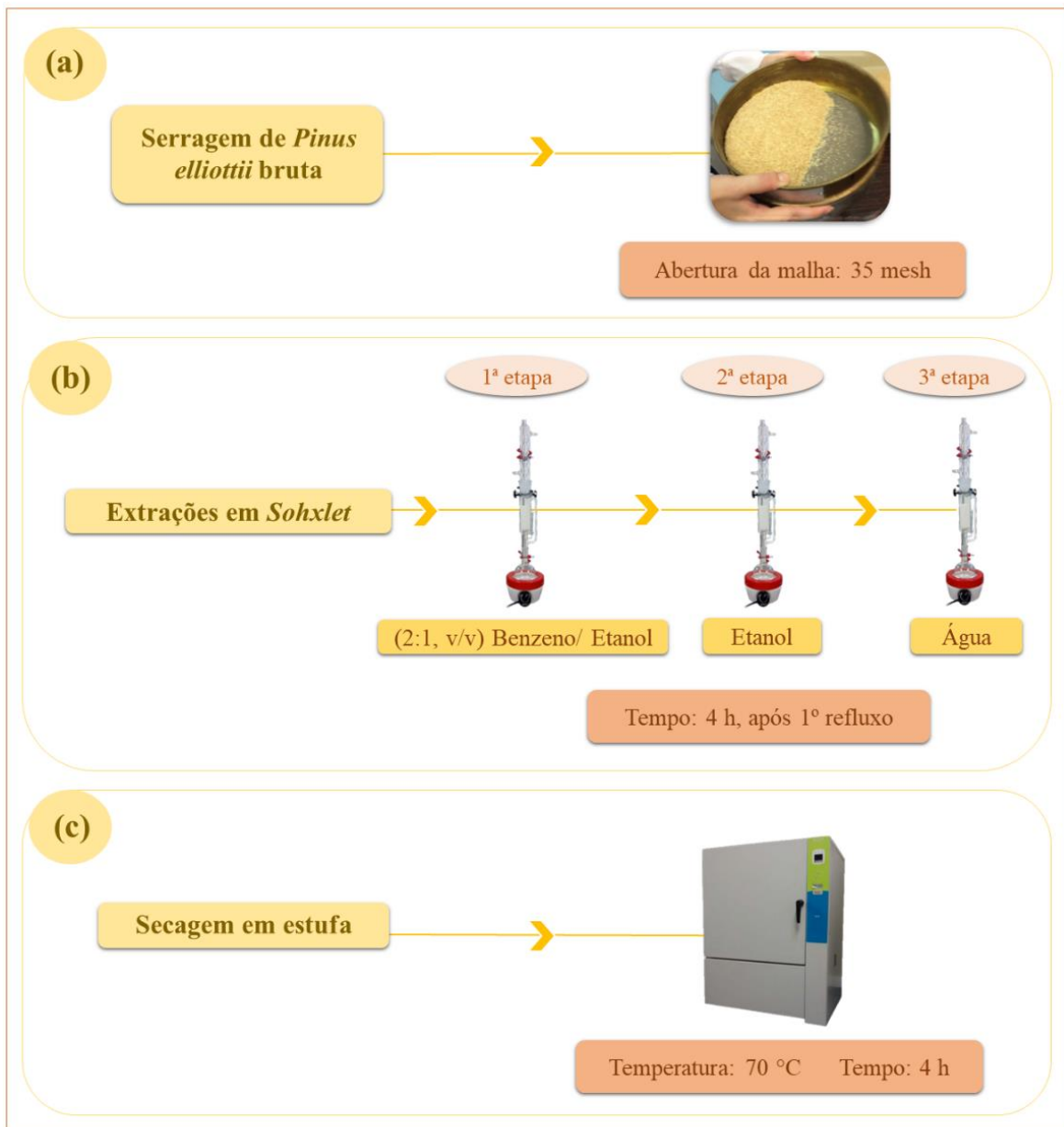
O corante AM ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, *Color Index* 52015) foi adquirido da Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, RJ). Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. As soluções aquosas, incluindo as de KNO_3 , KOH , HNO_3 , HCl e $NaOH$ (reagentes obtidos da Sigma-Aldrich, São Paulo, SP), foram preparadas com água deionizada do tipo 1, obtida a partir de um sistema Direct-Q 3 UV da Millipore.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação e tratamento da serragem bruta de *Pinus elliottii*

A Figura 15 ilustra o tratamento ao qual foi submetido a amostra bruta de serragem de *Pinus elliottii* para a remoção dos extrativos, antes dos ensaios de adsorção.

Figura 15 - Fluxograma do tratamento da serragem bruta de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

Inicialmente, a serragem bruta de *Pinus elliottii* passou por um processo de peneiramento, em uma malha de 35 mesh de abertura, a fim de selecionar apenas as partículas mais finas da mesma. O rendimento da serragem foi de 8,51% e as partículas obtidas possuíam um diâmetro médio de 0,282 mm. Em seguida, para a remoção dos extrativos da madeira (norma TAPPI T204cm-97), a serragem foi submetida a três extrações consecutivas: uma com a mistura de benzeno/etanol (2:1, v/v), uma com etanol e uma com água destilada. O tempo de extração para cada solvente foi de 4 h e começou a ser contado após o primeiro ciclo de extração. Para tanto, o material foi previamente acondicionado em um cartucho de celulose e, em seguida, em um Soxhlet munido de um condensador. Essas extrações foram realizadas a quente, com o auxílio de uma manta de aquecimento. Para evitar a perda dos solventes por evaporação, o sistema foi conectado a um banho de água termostaticado a 15 °C, que manteve o sistema refrigerado durante todo esse procedimento. Ao término do procedimento, a serragem foi seca em estufa a 70 °C, durante 4 h.

3.2.2 Caracterização da serragem tratada de *Pinus elliottii*

A caracterização da serragem tratada de *Pinus elliottii* foi realizada por meio de uma série de técnicas instrumentais com o intuito de obter maiores informações acerca de sua estrutura química, morfologia, propriedades texturais, estabilidade térmica, e seu pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

3.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da serragem tratada de *Pinus elliottii* foi avaliada em um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50, do Laboratório de Polímeros (LPOL) da

UCS. A amostra (~ 10 mg) foi analisada sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando-se um porta-amostra de platina aquecido de 25 °C a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação dos principais grupos funcionais presentes na serragem tratada de *Pinus elliottii* foi realizada por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), no LPOL da UCS. O espectro foi registrado em um espectrofotômetro NICOLET iS10, com uma resolução nominal de 4 cm⁻¹, na faixa de 4.000 a 400 cm⁻¹ e com 32 varreduras. A pastilha utilizada na análise foi preparada na proporção de 5,0 mg de amostra para 95,0 mg de KBr (grau espectroscópico).

3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia da serragem tratada de *Pinus elliottii* foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). A amostra, antes de ser analisada, foi previamente recoberta com uma fina camada de ouro, durante aproximadamente 3 min. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico TESCAN MIRA3, operando com um feixe de elétrons de 20 kV, no Laboratório Central de Microscopia (LCMic) da UCS.

3.2.2.4 Determinação da área superficial específica e do tamanho do raio de poros

A determinação da área superficial específica e do tamanho do raio de poros da serragem tratada de *Pinus elliottii* foi realizada através dos métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) em um analisador de área superficial NOVA da QUANTACHROME INSTRUMENTS, no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) da UCS. Para tanto, cerca de 170 mg de amostra permaneceram a 100 °C, sob vácuo ($\sim 10^{-3}$ mbar) por 24 h, para a remoção de umidade e de demais compostos voláteis que eventualmente pudessem estar adsorvidos na superfície da serragem tratada. Os dados foram obtidos por meio de isotermas de adsorção e de dessorção de N₂ a 77,3 K, utilizando-se pressões de vapor relativas (P/P₀) de 0,0116 a 0,0984. A área média ocupada por uma molécula de N₂ para formar uma monocamada completa (*cross-sectional area*) foi assumida como sendo igual a 16,2 Å² (DABROWSKI, 2001).

3.2.2.5 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ensaio para a determinação do pH_{PCZ} foi realizado com base no método de equilíbrio em sistema de batelada, adaptado de Smičiklas et al. (2000). Cerca de 100 mg de serragem tratada de *Pinus elliottii* foram pesados em uma balança SARTORIUS TE214S e adicionados a Erlenmeyers de capacidade de 100 mL, contendo 50 mL de solução de KCl 0,1 mol L⁻¹. Os valores de pH foram ajustados entre 2,0 e 11,0 por meio da adição de soluções de KOH ou de HNO₃ 0,10 mol L⁻¹. As suspensões permaneceram sob agitação constante, a uma velocidade de 150 rpm, em uma incubadora shaker refrigerada de bancada NT-715 de 22 provas, da marca Nova Técnica, durante 24 h e à temperatura controlada de 25 °C. Ao término desse procedimento, as amostras foram filtradas e o pH do líquido sobrenadante foi

mensurado. Os valores de pH inicial e pH final foram obtidos com o auxílio de um pHmetro DIGIMED DM-20. O pH_{PCZ} foi determinado através da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final.

3.2.3 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados da seguinte forma: a serragem e a solução de corante foram colocadas em contato dentro de Erlenmeyers, os quais foram submetidos à agitação mecânica na mesma incubadora shaker utilizada na determinação do pH_{PCZ} . Ao término dos experimentos, todas as suspensões passaram por uma filtração simples, a fim de separar a serragem da solução de corante. Finalmente, as concentrações finais de AM das soluções obtidas foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, em um espectrofotômetro Thermo Scientific EVOLUTION 60, através de uma curva de calibração ($R^2 = 0,9984$) construída no intervalo de concentração de 1,0 a 5,0 mg L^{-1} , descrita pela Equação 9:

$$Abs = 0,1946 C_{AM} + 0,0032 \quad (9)$$

onde C_{AM} é a concentração das soluções de AM (em mg L^{-1}) e Abs é a absorvância (em unidades arbitrárias, u. a.) registrada pelo espectrofotômetro. O comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) utilizado nas leituras foi de 664 nm. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata.

3.2.3.1 Ensaio preliminar: escolha do material adsorvente

Inicialmente, realizou-se um ensaio de adsorção comparativo entre a serragem bruta e a serragem tratada de *Pinus elliottii* (as duas de mesma granulometria), a fim de verificar a eficiência de ambas na remoção do corante AM. Em dois Erlenmeyers foram colocados 100 mg de cada uma das serragens e 50 mL de solução de AM com concentração igual a 100 mg L⁻¹. Em seguida, os Erlenmeyers foram encaminhados para a incubadora shaker, onde permaneceram sob agitação constante a 150 rpm, à temperatura de 25 °C e durante um período de 4 h. Para esse ensaio preliminar, nenhum parâmetro (pH inicial do meio, velocidade de agitação e quantidade mássica de adsorvente) foi previamente otimizado, e as condições, nas quais ele foi realizado, foram escolhidas com base em uma busca prévia na literatura (EL-LATIF; IBRAHIM; EL-KADY, 2010; GARG et al., 2004; HAMDAR, 2006; HAMEED; EL-KHAIARY, 2008; SINGH et al., 2015; ZHANG et al., 2014).

A escolha do material adsorvente baseou-se no resultado obtido por duas variáveis de resposta: a capacidade de adsorção do corante AM pela serragem bruta e tratada de *Pinus elliottii* (q_t , mg g⁻¹) e o percentual de remoção do corante AM em meio aquoso (%R, %), estimadas por meio das Equações (10) e (11), respectivamente (TRAN et al., 2017):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (10)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

onde, q_t é a quantidade de AM retida por grama do adsorvente no tempo (em mg g⁻¹); C_0 e C_t são as concentrações iniciais e no tempo t do AM (em mg L⁻¹), respectivamente; V é o volume de solução de corante (em L), e m é a massa de serragem (em g).

Posteriormente, após a definição do adsorvente, iniciaram-se os ensaios que definiram as melhores condições experimentais para o estudo do processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Pinus elliottii*.

3.2.3.2 Influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção

Essa etapa teve por objetivo avaliar as melhores condições para se efetuar a remoção do corante AM pela serragem de *Pinus elliottii*. Sendo assim, foram investigados os seguintes efeitos: tempo de contato, pH inicial do meio, velocidade de agitação, quantidade mássica de adsorvente e variação da concentração inicial de corante. A avaliação desses parâmetros também foi verificada pelas variáveis q_t e $\%R$.

O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato foi o primeiro parâmetro a ser definido, e foi escolhido após a realização de um ensaio no qual se utilizaram 50 mL de uma solução de AM com concentração igual a 100 mg L^{-1} , 100 mg de adsorvente, pH de 5,6 (que é o pH natural dessa solução de corante), velocidade de agitação de 150 rpm, e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180 e 240 min.

Para avaliar o efeito do pH inicial do meio no processo de adsorção, o pH de cada solução foi ajustado, previamente à realização dos ensaios, utilizando soluções de HCl e NaOH (ambas com concentração igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$), em valores que compreenderam uma faixa entre 3,0 e 10,0. Nesse ensaio foram utilizados 50 mL de solução de AM com concentração igual a 100 mg L^{-1} , 100 mg de adsorvente, velocidade de agitação de 150 rpm, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o tempo de contato definido no primeiro experimento.

O ensaio que determinou a melhor velocidade de agitação para o processo de adsorção utilizou o pH e o tempo de contato previamente testados. Nesse ensaio, fez-se o uso de Erlenmeyers contendo 50 mL de solução de AM com concentração igual a 100 mg L^{-1} ,

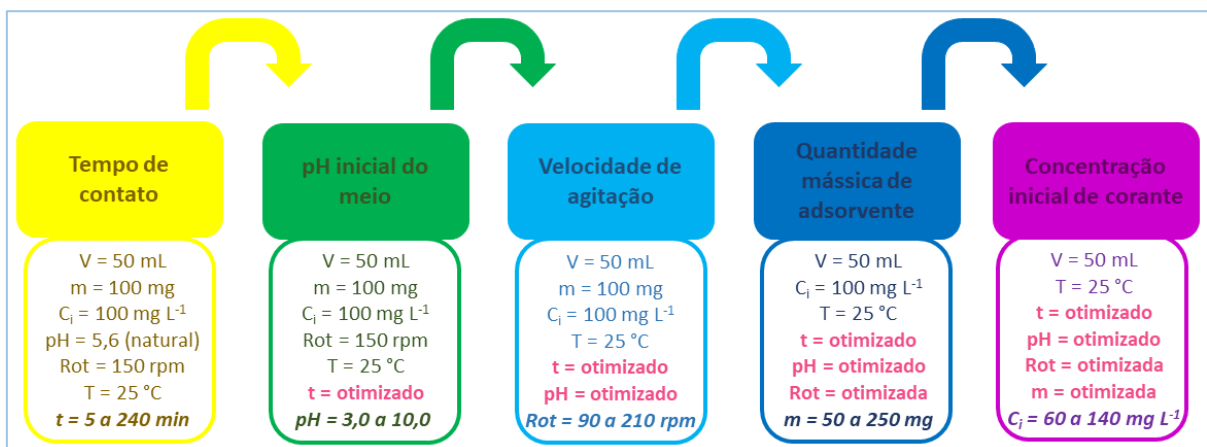
100 mg de adsorvente e temperatura de 25 °C. Nesse ensaio foram testadas as velocidades de 90, 120, 150, 180 e 210 rpm.

Para os ensaios que avaliaram a influência da quantidade mássica de adsorvente, utilizou-se o pH, o tempo de contato e a velocidade de agitação previamente testados. Nesse ensaio, fez-se o uso de Erlenmeyers contendo 50 mL de solução de AM com concentração igual a 100 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C. Para isso foram testadas as quantidades de 50, 100, 150, 200 e 250 mg de material adsorvente.

Finalmente, para a avaliar o efeito da concentração inicial de corante, utilizou-se o pH, o tempo de contato, a velocidade de agitação e a quantidade mássica de adsorvente previamente testados, além da temperatura de 25 °C. Nesse ensaio foram preparadas soluções de corante AM com concentrações de 60, 70, 80, 100, 130 e 140 mg L⁻¹. Durante o período de ensaio, foram coletadas 12 alíquotas, que representam 12 pontos para cada curva de q_t , e correspondem aos tempos de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 120, 180 e 240 min.

O fluxograma da Figura 16 ilustra de forma simplificada os processos descritos acima.

Figura 16 - Fluxograma dos ensaios realizados para verificar a influência de parâmetros experimentais no processo de adsorção do AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

3.2.3.4 Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado após a verificação e definição dos parâmetros experimentais do processo analisado, utilizando-se os melhores valores obtidos para cada um. No entanto, nesse ensaio, variou-se a concentração inicial de AM no intervalo de 60 a 140 mg L⁻¹, mantendo-se a temperatura do sistema constante e igual a 25 °C. As isotermas, por sua vez, foram construídas a partir da análise da relação entre a capacidade de adsorção no equilíbrio e a concentração final de AM, também no equilíbrio.

Os parâmetros dos modelos isotérmicos foram estimados pelas equações em sua forma não-linear, utilizando-se a ferramenta *Solver* do Microsoft Excel para a minimização da função objetivo (F_{obj}), conforme recomendação de Tran et al. (2017). Para isso, foi utilizado o erro quadrático médio como F_{obj} , apresentado na Equação (12):

$$F_{obj} = \frac{1}{PE} \sum_{i=1}^{PE} (q_i^{exp} - q_i^{calc})^2 \quad (12)$$

onde, PE é o número de pontos experimentais, e q_i^{exp} e q_i^{calc} representam, respectivamente, as capacidades de adsorção experimental e calculada pelo modelo (mg g⁻¹).

A F_{obj} representa a diferença existente entre os valores experimentais e aqueles calculados pelo modelo. Se os dados obtidos são semelhantes aos dados experimentais, F_{obj} resulta em um valor próximo de zero. Por outro lado, se F_{obj} resulta em valores de maior magnitude, estes indicam que existe grande divergência entre o experimento e o modelo. Isso significa que quanto menor for o valor encontrado, mais preciso é o modelo e, portanto, uma melhor descrição do comportamento dos dados experimentais é obtida. Por esse motivo, durante a estimativa de parâmetros, a minimização da F_{obj} é principal ferramenta para que o *software* consiga determinar com precisão os melhores valores para os mesmos.

A escolha do modelo mais adequado para descrever as isotermas de adsorção também se baseou no valor obtido para o coeficiente de determinação (R^2), representado pela Equação (13):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{\sum(q_{e,exp} - q_{e,méd})^2} \quad (13)$$

onde $q_{e,exp}$ (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em equilíbrio obtida experimentalmente, $q_{e,cal}$ (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção obtida no modelo utilizando o Solver, e $q_{e,méd}$ (mg g^{-1}) é a média dos valores encontrados para a capacidade de adsorção obtida experimentalmente (TRAN et al., 2017).

Além disso, uma comparação estatística entre os modelos foi igualmente realizada, utilizando o teste de *Fisher* (F) (DA ROS et al., 2017). Nesse teste realiza-se o cálculo da variância de cada um dos modelos a ser comparado (σ_i^2 e σ_j^2), utilizando o valor da F_{obj} obtido para estimar os parâmetros e seus respectivos graus de liberdade (GL). Os GL representam a diferença entre o número de pontos experimentais e o número de parâmetros (N_{pars}) do modelo. O valor de F , então, é obtido realizando-se a divisão entre as variâncias dos modelos que serão comparados, de acordo com a Equação (14):

$$F = \frac{\sigma_i^2}{\sigma_j^2} = \frac{\frac{F_{obji}}{GL_i}}{\frac{F_{objj}}{GL_j}} = \frac{\frac{F_{obji}}{PE_i - N_{pars,i}}}{\frac{F_{objj}}{PE_j - N_{pars,j}}} \quad (14)$$

Esse teste mostra se existe uma diferença estatística entre modelos, quando é considerado uma confiança de 95% e $(PE - N_{pars})$ graus de liberdade. Se o valor de F estiver dentro dos limites máximo e mínimo da distribuição F de *Fisher* ($F_{máx}$ e $F_{mín}$), presentes na

Equação (15), a hipótese de igualdade estatística entre os modelos não pode ser descartada. Em outras palavras, nessa condição, os dois modelos comparados são ditos estatisticamente idênticos (DA ROS et al., 2017). Para a realização desse teste também se fez o uso do *software* Microsoft Excel.

$$F_{min} < F < F_{máx} \quad (15)$$

3.2.3.5 Termodinâmica do processo de adsorção

O ensaio para a determinação dos parâmetros termodinâmicos foi realizado, utilizando todas as condições experimentais previamente otimizadas. No entanto, nesse experimento, o processo de adsorção foi avaliado em quatro diferentes temperaturas: 5 °C, 15 °C, 25 °C e 35 °C. A escolha das temperaturas teve por base os estudos de Duran et al. (2011) e Zou et al. (2013). Temperaturas maiores não foram avaliadas, devido à limitação do equipamento utilizado para a realização desse ensaio. Os valores de ΔG°_{ads} e k_e foram determinados por meio da aplicação direta das Equações (4) e (5), enquanto ΔH°_{ads} e ΔS°_{ads} foram obtidos a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, por meio do método de regressão linear aplicado à equação de van't Hoff (Equação 6).

3.2.3.6 Cinética de adsorção

Para a construção das curvas cinéticas foram preparadas soluções de corante AM com concentrações de 60, 70, 80, 100, 130 e 140 mg L⁻¹. Durante o período de ensaio foram coletadas 12 alíquotas, que representam 12 pontos para cada curva de q_t , e correspondem aos tempos de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 120, 180 e 240 min. De maneira análoga ao estudo

do equilíbrio de adsorção, os parâmetros dos modelos cinéticos foram estimados, utilizando-se a ferramenta *Solver* do Microsoft Excel para a minimização da F_{obj} , e o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi determinado a partir dos valores obtidos para F_{obj} e R^2 . Além disso, no estudo cinético, a comparação estatística entre os modelos descrita no estudo do equilíbrio de adsorção (Seção 3.2.3.4), utilizando o teste de *Fisher* (F), foi igualmente realizada.

3.2.3.7 Ensaios de dessorção e reutilização da serragem tratada de *Pinus elliottii*

Para avaliar a possibilidade de reaproveitamento da serragem tratada de *Pinus elliottii* após o primeiro ensaio de adsorção, fez-se necessário, em um primeiro momento, definir o solvente a ser utilizado para remover o corante adsorvido sobre a superfície da mesma. Sendo assim, realizou-se uma busca prévia na literatura, e definiram-se quatro possíveis solventes que poderiam ser utilizados para essa finalidade: HCl, 1,0 mol L⁻¹, etanol, NaOH, 0,1 mol L⁻¹ e água Milli-Q (MASHKOOR; NASAR, 2019; SAHMOUNE; YEDDOU, 2016; ZOU et al., 2013).

Para a escolha do solvente mais adequado foi realizado um primeiro ensaio de dessorção, a fim de verificar qual deles seria o melhor agente de regeneração. Dessa forma, a serragem com corante, preparada em um único ciclo de adsorção, foi colocada em contato com os quatro solventes, em quatro diferentes sistemas, sendo que cada um deles foi submetido à agitação magnética, durante um período de 2 h, em Erlenmeyers de 150 mL. Após esse período, uma filtração simples foi realizada com o intuito de separar a serragem do solvente. A definição do melhor agente regenerador baseou-se na sua coloração final, sendo que o escolhido foi aquele que mostrou uma maior quantidade de corante presente em solução.

Após a definição do agente regenerador, iniciaram-se os ensaios de dessorção e reutilização da serragem. Para tanto, foram realizados quatro ciclos de adsorção com o mesmo material. Cada ciclo contou com um ensaio de adsorção, seguido de lavagem com o agente regenerador definido na primeira etapa desse experimento.

Os ensaios de adsorção foram realizados com 50 mL de solução aquosa do corante AM, utilizando os parâmetros experimentais previamente otimizados. A etapa de dessorção, por sua vez, foi realizada da mesma forma quando feita para a escolha do agente regenerador, com exceção das etapas subsequentes, onde a serragem foi lavada com cerca de 500 mL de água Milli-Q, a fim de neutralizar o seu pH, e seca em estufa com circulação forçada de ar, a 60 °C e durante 4 h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESCOLHA DO MATERIAL ADSORVENTE

Os resultados que definiram o material adsorvente utilizado nesse trabalho encontram-se sumarizados na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação da eficiência de remoção do corante AM entre a serragem bruta e tratada de *Pinus elliottii*

Material	q_i (mg g ⁻¹)	%R (%)
Serragem bruta de <i>Pinus elliottii</i>	29,7 ± 0,12	59,5 ± 0,25
Serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	35,8 ± 0,56	71,6 ± 1,12

Fonte: a autora (2020)

Como pode ser observado, a amostra de serragem tratada de *Pinus elliottii* apresentou um desempenho relativamente melhor que a serragem bruta de *Pinus elliottii*, chegando a remover cerca de 12% a mais do corante AM. Além disso, o tratamento da serragem de *Pinus elliottii* proporcionou uma melhora na sua capacidade de adsorção (q_i) de 6,1 mg g⁻¹. Vale ressaltar que esse ensaio foi realizado sem considerar os melhores parâmetros operacionais para o processo em questão.

Sheshmani, Ashori e Farhani (2011) estudaram os efeitos da presença de extrativos nas propriedades mecânicas de compósitos de serragem de madeira e polipropileno. Nesse estudo, os autores observaram que a remoção dos extrativos apresentou um efeito positivo em relação às propriedades avaliadas no compósito. Eles explicam que os extrativos podem estar difundidos na superfície da serragem, bloqueando e reduzindo o contato entre a matriz polimérica e os grupos hidroxilas (-OH), presentes no material lignocelulósico. Sendo assim,

a presença de extrativos na estrutura da serragem, acaba diminuindo a adesão interfacial do compósito e, conseqüentemente, prejudicando a resistência à tensão e à flexão do compósito.

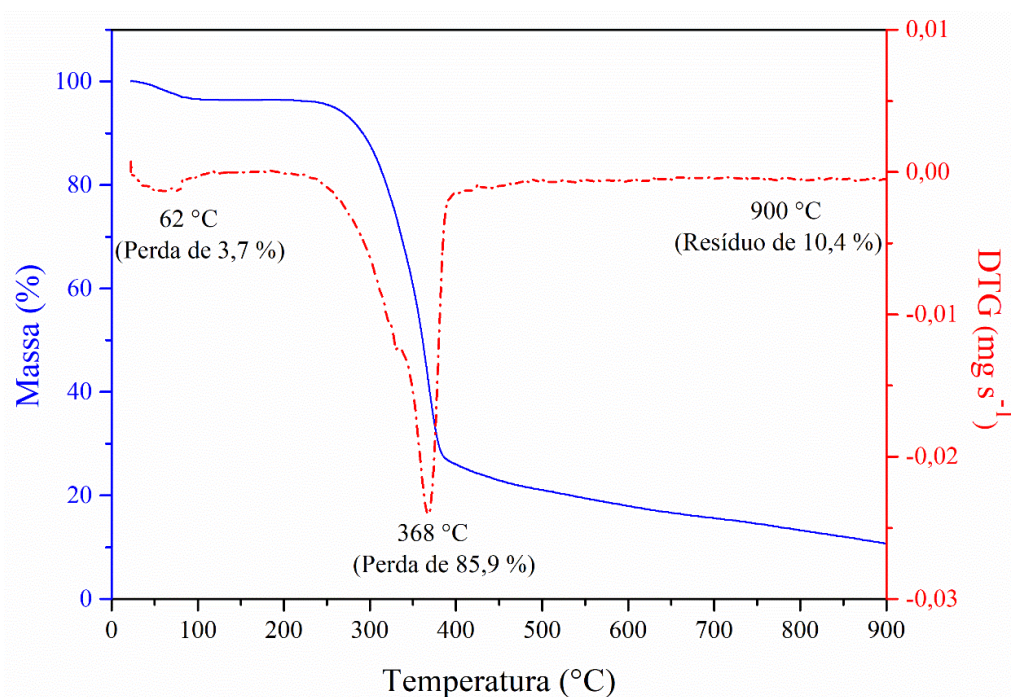
De maneira análoga a esse estudo, a melhora no desempenho de adsorção da serragem de *Pinus elliottii* pode estar diretamente relacionada ao fato de que, após a remoção dos extrativos, os principais grupos funcionais responsáveis pela adsorção, que estão disponíveis na celulose, hemicelulose e lignina, tenham ficado mais expostos e, conseqüentemente, uma maior quantidade de sítios ativos puderam interagir com as moléculas de corante. Desse modo, visando obter o melhor aproveitamento do material adsorvente, optou-se por utilizar a serragem de *Pinus elliottii* em sua forma tratada para avaliar o processo de adsorção do corante AM.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SERRAGEM TRATADA DE *PINUS ELLIOTTII*

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica (TG) e a primeira derivada dessa curva (DTG) para a serragem tratada de *Pinus elliottii* encontram-se na Figura 17. Como pode ser observado, a perda de massa até cerca de 250 °C é insignificante, uma vez que possivelmente esteja relacionada com a perda de água residual que ficou retida na serragem durante o processo de seu tratamento (SEBEIA et al., 2019; ZOU et al., 2013). A degradação do material ocorre quase que totalmente na faixa de temperatura compreendida entre aproximadamente 250-400 °C, atingindo 85,9 % de perda de massa a 368 °C. No entanto, uma análise mais detalhada do termograma se faz necessária para definir em que faixa de temperatura cada um dos principais componentes da madeira se decompõe.

Figura 17 - Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada dessa curva (DTG) para a serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

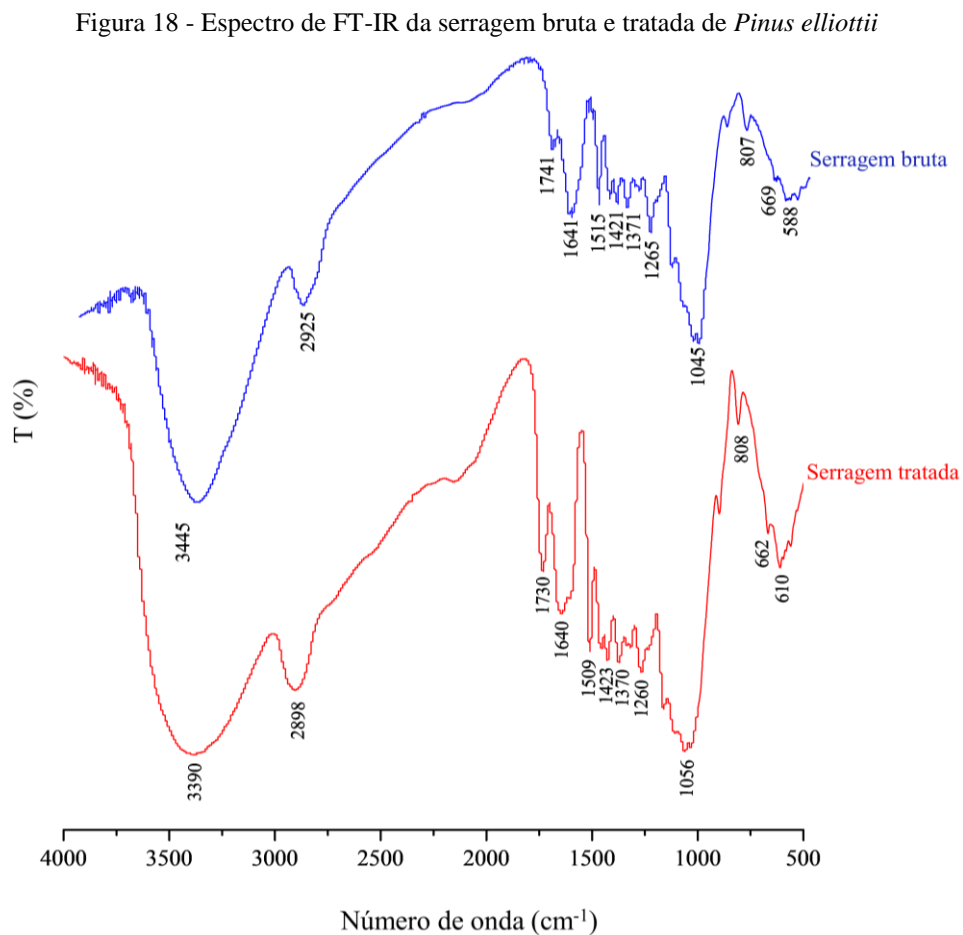
A hemicelulose é o primeiro componente da madeira a se decompor quando a serragem é exposta a altas temperaturas, podendo acontecer entre 230-340 °C. Ela se degrada com maior facilidade que os demais componentes, visto que é constituída por vários sacarídeos (como xilose, manose, glicose, galactose, entre outros), além de apresentar uma estrutura amorfa e ramificada. A celulose, por sua vez, é composta por um longo polímero de glicose, e portanto se mostra mais resistente a altas temperaturas, fazendo com que sua degradação ocorra entre 300-420 °C (KUMAR et al., 2017; POLETTO, 2016; SOARES, 2016; YANG et al., 2007). No que diz respeito à lignina, seu processo de degradação é bastante lento, e pode ocorrer por uma longa faixa de temperatura que vai de 100-900 °C. Essa maior resistência apresentada pela lignina pode ser atribuída a sua estrutura altamente ramificada e constituída de anéis aromáticos (KUMAR et al., 2017; MUKOSHA et al., 2013; WATKINS et al., 2014; YANG et al., 2007). Além disso, o resíduo de 10,4% em massa da amostra que permaneceu não volatilizado, ao término dessa análise, pode estar relacionado à

formação das estruturas aromáticas altamente condensadas da lignina (SOARES, 2016; WATKINS et al., 2014).

Através dessa análise, concluiu-se que a serragem tratada de *Pinus elliottii* apresenta uma boa estabilidade térmica, tendo em vista que, neste trabalho, durante a sua aplicação como adsorvente e/ou em possíveis processos para a regeneração da mesma, ela não será submetida a temperaturas superiores a 70 °C.

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR das serragens de *Pinus elliottii* nas formas bruta e tratada são mostrados na Figura 18, enquanto as possíveis atribuições das bandas estão listadas na Tabela 6.



Fonte: a autora (2020)

Tabela 6 - Principais bandas do espectro de FT-IR da serragem bruta e tratada de *Pinus elliottii*

Número de onda (cm ⁻¹)	Possível atribuição	Referência
3390	Estiramento OH das estruturas aromáticas e alifáticas da lignina e celulose	Alidadi et al., 2018; Chen et al., 2018; Losev et al., 2018; M'Hamdi et al., 2016
2898	Estiramento CH de CH ₃ e CH ₂	Losev et al., 2018
1730	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos e ésteres de xilose presentes na hemicelulose	Alidadi et al., 2018; M'Hamdi et al., 2016
1640 - 1509	Estiramento C=C dos grupos aromáticos da lignina	Chen et al., 2018; Khattri; Singh, 2009; Kline et al., 2010; Li; Wu, 2014; M'Hamdi et al., 2016; Yang et al., 2007
1423	Deformação angular de CH da lignina	Kline et al., 2010
1370	Deformação angular CH de hemicelulose	Chen et al., 2018; Losev et al., 2018
1260	Vibração C-O de grupos metóxi da lignina	Gordobil et al., 2016; Kline et al., 2010; M'Hamdi et al., 2016
1056	Estiramento C-O da celulose	Losev et al., 2018; M'Hamdi et al., 2016; Yang et al., 2007
808	Deformação angular fora do plano de CH de anéis aromáticos substituídos	Yang et al., 2007
660 - 610	Estiramento C-C de aromáticos	Yang et al., 2007

Fonte: a autora (2020)

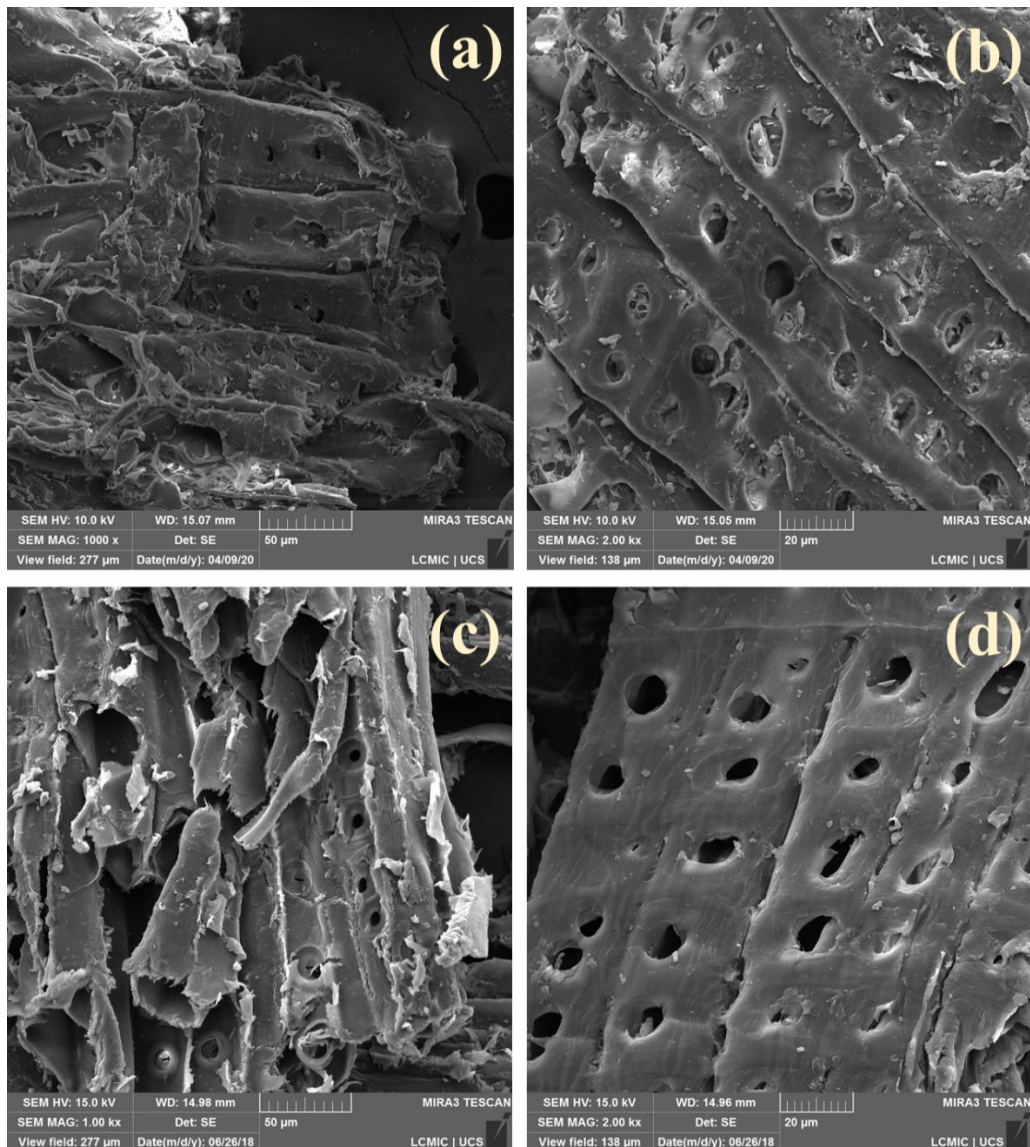
Como pode ser observado, esses espectros são muito semelhantes entre si e mostram a presença de grupos funcionais característicos dos constituintes macromoleculares da madeira (isto é, celulose, hemiceluloses e lignina), em ambas as amostras. No entanto, uma análise mais detalhada revela algumas diferenças interessantes entre os dois espectros. Em geral, as bandas de absorção na região 1750-1500 cm⁻¹ são ligeiramente diferentes, sendo mais intensas no espectro FT-IR da serragem tratada de *Pinus elliottii*. Além disso, esse espectro é mais bem resolvido em comparação àquele obtido para a serragem bruta. Esses resultados, mais uma vez, reforçam a ideia de que o tratamento proposto com diferentes

solventes foi eficiente na remoção de extrativos de madeira, deixando os grupos funcionais mais expostos para interagir com as moléculas de corante AM.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia da serragem de *Pinus elliottii* em suas formas bruta e tratada foi avaliada por MEV-FEG. As imagens encontram-se na Figura 19.

Figura 19- Imagens de MEV-FEG da serragem bruta de *Pinus elliottii* com aumentos de (a) 1.000× e (b) 2.000×, e da serragem tratada de *Pinus elliottii* com aumentos de (c) 1000× e (d) 2000×



Fonte: a autora (2020)

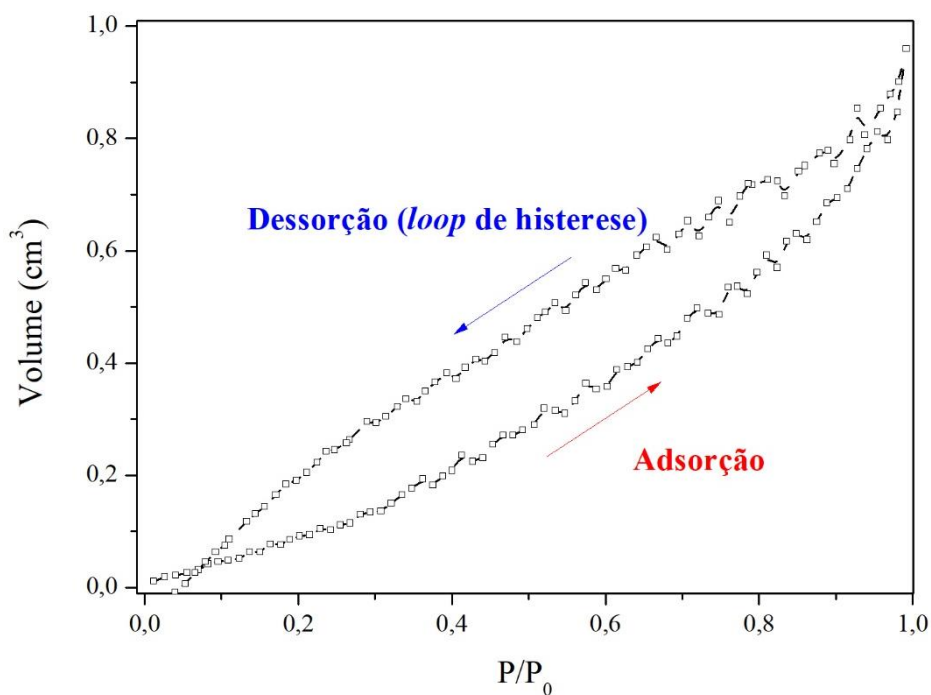
Conforme pode ser constatado, as imagens de MEV-FEG mostraram que a serragem de *Pinus elliottii*, tanto em sua forma bruta e como tratada, possui uma estrutura fibrilar e certa rugosidade. Além disso, as imagens evidenciam a presença de algumas cavidades ao longo das fibras, que indicam a presença de poros. Segundo Gan et al. (2016), esses poros são característicos de paredes de células traqueídes do tecido vascular vegetal, responsáveis pela condução da água e dos sais minerais. Morfologias similares foram observadas por Gan et al. (2016) para a serragem de *Populus*, por Mukosha et al. (2013) para a serragem de *Pinus patula*, e por Poletto (2016) que também avaliou a serragem de *Pinus elliottii*. É importante salientar que essas características conferem à serragem tratada de *Pinus elliottii* uma estrutura altamente favorável à adsorção, visto que as moléculas de corante conseguem se difundir para o interior dos poros desse material (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; RUTHVEN, 1984).

No entanto, uma análise mais detalhada das imagens de MEV-FEG evidencia que a serragem tratada de *Pinus elliottii* apresenta uma estrutura com poros mais abertos e definidos, quando comparada à serragem de *Pinus elliottii* bruta. Isso mostra que o tratamento proposto para melhorar a capacidade de adsorção desse material não só deixou os seus grupos funcionais mais expostos, conforme foi constatado na análise de FT-IR, mas também modificou a sua morfologia, tornando-a mais favorável para remover as moléculas do corante AM. É importante enfatizar que isso, possivelmente, também foi um dos fatores responsáveis pela maior eficiência de remoção apresentada pela serragem tratada de *Pinus elliottii* nos testes iniciais.

4.2.4 Determinação da área superficial, do volume e do raio de poros

As isotermas de adsorção e de dessorção de N_2 pela serragem tratada de *Pinus elliottii* são apresentadas na Figura 20, em que P/P_0 representa a pressão relativa do vapor, e V o volume de N_2 adsorvido/dessorvido (em cm^3).

Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 pela serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

O comportamento observado nas isotermas é semelhante à classificada como tipo V, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (THOMMES et al., 2015), que sugere a ocorrência de adsorção em materiais hidrofóbicos microporosos e mesoporosos, por meio de interações fracas e pelo preenchimento dos poros. Além disso, a existência de um *loop* de histerese (que mostra que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção) indica a possível existência de estados metaestáveis de fluido no interior dos poros, de poros interconectados, ou ainda de poros sem estrutura bem definida (NAUMOV, 2009).

O método de BET aplicado para a isoterma de adsorção resultou em uma área superficial específica total de $5,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse valor é relativamente baixo se comparado à área de um carvão ativado, obtido a partir de serragem de *Eucalyptus sp*, por exemplo; porém, semelhante à área de outras serragens utilizadas em estudos de adsorção, como pode ser constatado na Tabela 7.

Tabela 7 - Área superficial específica para diferentes amostras de serragem

Material	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Referência
Carvão ativado obtido da serragem de <i>Eucalyptus sp</i>	528,0	Couto et al., 2012
Serragem de carvalho	10,0	Ferrero, 2007
Serragem de <i>Pinus rigida</i>	9,40	Ferrero, 2007
Serragem de <i>Abies</i>	6,40	Poots; McKay; Healy, 1976
Serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	5,30	Este estudo
Serragem de <i>Populus</i>	1,05	Sciban et al., 2007
Mistura de serragens tratadas de eucalipto e bétula	0,96	Chen et al., 2018
Serragem de <i>Pinus durangensis</i>	0,40	Salazar-Rabago et al., 2017
Serragem de <i>Eucalyptus globulus</i>	0,37	Mane; Babu, 2011

Fonte: a autora (2020)

A determinação do tamanho de raio de poros foi verificada pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), o qual revelou que a amostra de serragem tratada de *Pinus elliottii* apresenta, em sua maior parte, raio de poros na ordem de 17 \AA . Esse resultado evidencia que o material é microporoso, conforme mostra a Tabela 8. Desse modo, é possível concluir que a serragem tratada de *Pinus elliottii* apresenta poros de tamanho adequado para a adsorção do corante AM, tendo em vista que o mesmo possui diâmetro molecular entre $8 \text{ e } 9 \text{ \AA}$.

Tabela 8 - Classificação dos poros, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)

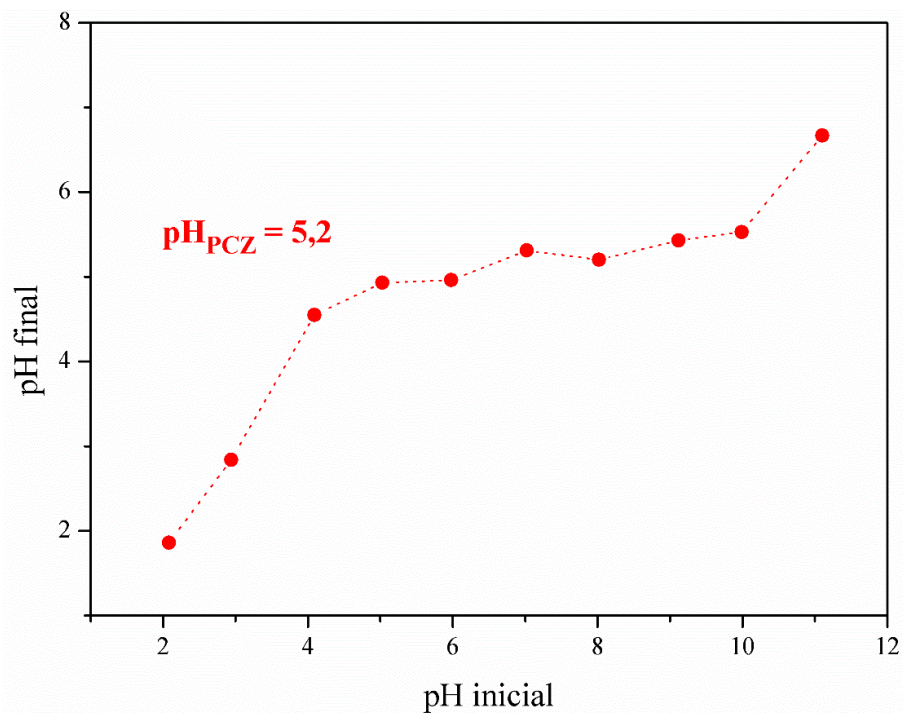
Classificação	Diâmetro do poro (D)
Microporoso	$D < 20 \text{ \AA}$
Mesoporoso	$20 \text{ \AA} < D < 500 \text{ \AA}$
Macroporoso	$D > 500 \text{ \AA}$

Fonte: Thommes *et al.* (2015)

4.2.5 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Os resultados referentes à determinação do pH_{PCZ} da serragem tratada de *Pinus elliottii* são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Determinação do pH_{PCZ} da serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

O pH_{PZC} indica o valor de pH, cuja superfície adsorvente é eletricamente neutra, e portanto permite descrever as propriedades decorrentes da dupla camada elétrica de um

material em diferentes condições de pH (RAIJ, 1973). Em meio aquoso, as partículas adsorventes apresentam uma carga superficial negativa quando o valor de pH do meio é superior ao pH_{PCZ} , e uma carga positiva quando o valor de pH do meio é inferior ao pH_{PCZ} (BONETTO et al., 2015). Desse modo, essa variável é de extrema importância nesse tipo de estudo, uma vez que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja interação eletrostática entre ambos.

Para a serragem tratada de *Pinus elliottii*, o pH_{PCZ} encontrado foi igual a 5,2. Isso indica que para valores de $pH > 5,2$, a serragem tratada de *Pinus elliottii* encontra-se carregada negativamente, o que favorece a adsorção de corantes catiônicos, como é o caso do AM. O valor de pH_{PCZ} encontrado no presente trabalho é idêntico ao valor reportado para a serragem de *Fagus* (BATZIAS; SIDIRAS, 2007a) e ligeiramente maior em relação àquela da serragem de *Pinus durangensis* ($pH_{PCZ} = 4,25$) (SALAZAR-RABAGO et al., 2017).

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

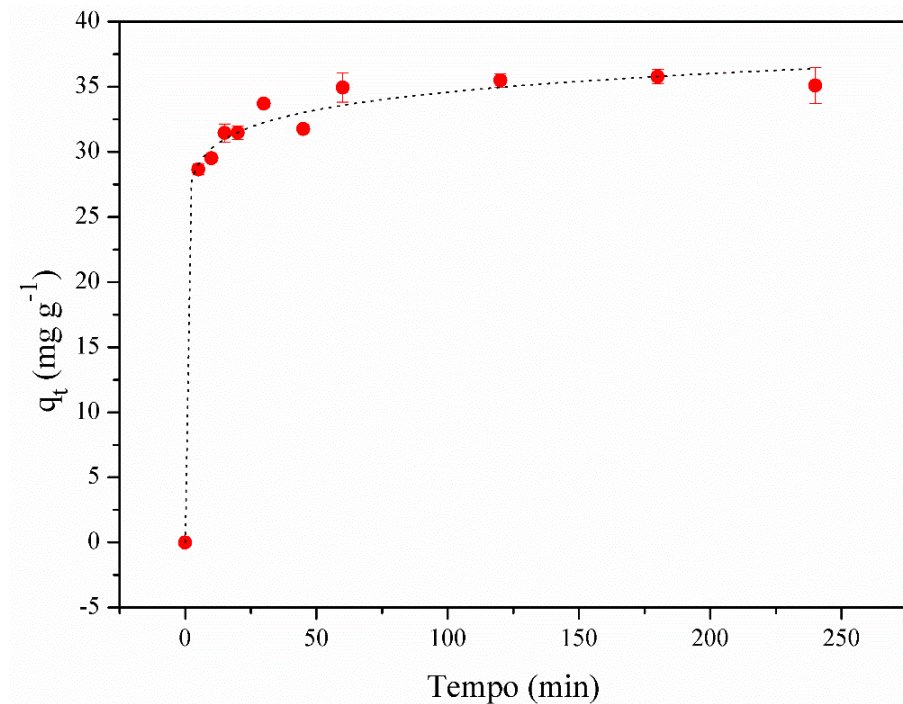
4.3.1 Influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção

4.3.1.1 Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção

O ensaio que determinou o tempo de equilíbrio do processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii* encontra-se na Figura 22. Como pode ser observado, a capacidade de adsorção (q_t) sofreu um grande acréscimo nos primeiros 5 min de ensaio e, após esse evento, houve uma pequena variação dos pontos experimentais até cerca de 60 min. A partir disso, os valores de q_t apresentaram uma baixa divergência com

relação ao valor final obtido após 240 min de ensaio ($q_t = 35,10 \text{ mg g}^{-1}$), evidenciando que o equilíbrio foi atingido.

Figura 22 - Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

Tendo em vista que os demais ensaios realizados nesse trabalho não ocorreram nas mesmas condições experimentais desse experimento específico, o tempo de contato selecionado foi fixado em 240 min com o intuito de garantir que as análises posteriores realizadas fossem avaliadas com o sistema em equilíbrio.

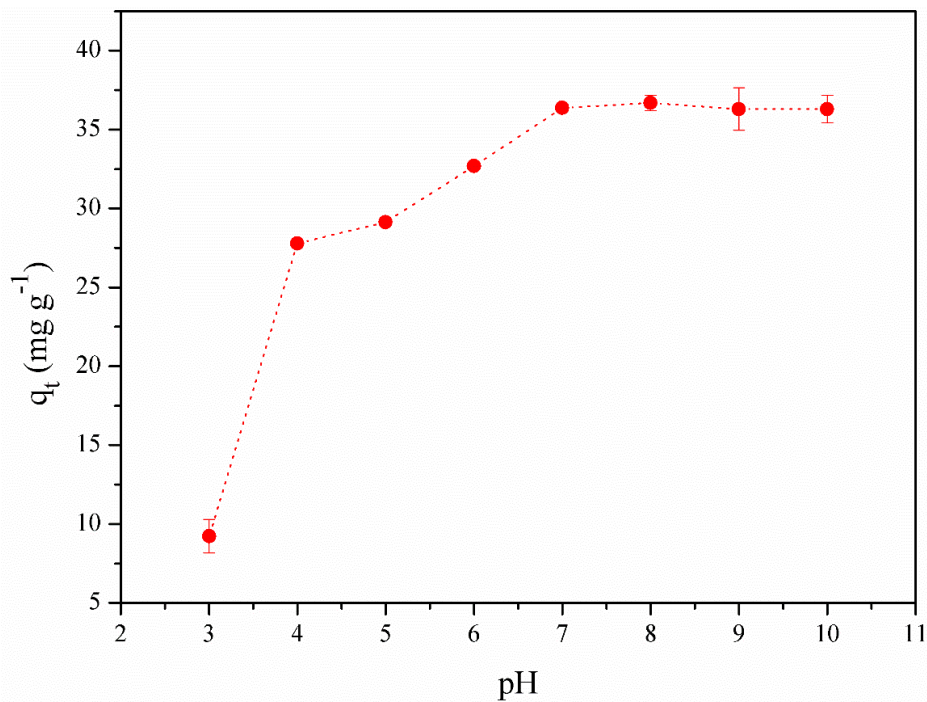
Outros autores que também analisaram sistemas, onde o adsorvato é um corante catiônico e o adsorvente é uma serragem, obtiveram resultados similares aos encontrados no presente trabalho. Mane e Babu (2011), por exemplo, avaliaram a adsorção do corante verde brilhante durante um período de 24 h e concluíram que após 180 min de ensaio não ocorreram mudanças significativas nos valores de q_t . Da mesma forma, Zhang et al. (2014) fixaram o tempo de contato em 180 min para a adsorção do corante AM. Hamdaoui (2006), por sua vez,

escolheu um maior tempo de contato (300 min). O autor explicou que esse tempo de contato é mais do que suficiente para acompanhar o processo de adsorção do corante AM com segurança e para que o equilíbrio seja atingido.

4.3.1.2 Efeito do pH inicial do meio

A Figura 23 apresenta os resultados referentes à influência do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*.

Figura 23 - Efeito do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

A figura evidencia claramente que, ao elevar o pH de 3,0 para 10,0, há um aumento significativo da capacidade de adsorção (q_t) da serragem tratada de *Pinus elliottii*, mostrando que o processo em questão é altamente dependente do pH da solução e que é favorecido em condições mais alcalinas. Além disso, uma melhora significativa da capacidade de adsorção

pode ser observada em $\text{pH} > 4,0$. Esse comportamento pode ser explicado pelo resultado obtido na determinação do pH_{PCZ} da serragem, onde verificou-se que em $\text{pH} > 5,2$, a densidade de carga superficial do adsorvente é negativa, o que proporciona uma interação eletrostática mais efetiva com o corante AM (SALAZAR-RABAGO et al., 2017).

Além disso, na faixa de pH entre 5,0 e 7,0, a serragem tratada apresenta um comportamento distinto em relação aos demais valores de pH que estão acima do pH_{PCZ} . A menor capacidade de adsorção apresentada por esses dois valores pode ser atribuída ao fato de que, nessa faixa de pH , ainda existem íons H_3O^+ que competem com as moléculas de AM pelos sítios ativos presentes no adsorvente, dificultando a interação adsorvente-adsorvato (BATZIAS; SIDIRAS, 2007a; HAMDAOUI, 2006; ZHANG et al., 2014).

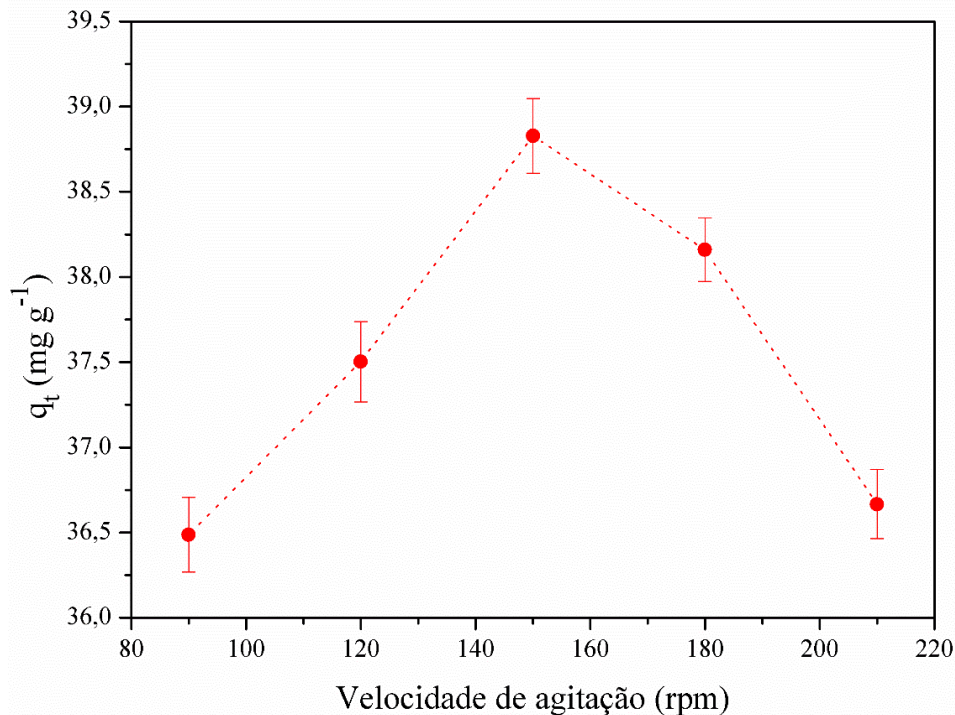
Em $\text{pH} \geq 7,0$, os valores de q_t apresentam comportamento constante, não havendo maiores alterações à medida que o meio torna-se mais alcalino. Desse modo, qualquer pH que fosse escolhido dentro dessa faixa poderia ser favorável ao processo. No entanto, neste trabalho, optou-se por utilizar um $\text{pH} = 10,0$, a fim de se aproximar o pH da solução sintética de AM do pH de efluentes reais da indústria têxtil, os quais são eliminados das operações com caráter extremamente alcalino (BELTRAME, 2000; HOLKAR et al., 2016; KANT, 2012).

Outros trabalhos que avaliaram a influência do pH inicial do meio na interação entre serragem e corantes catiônicos encontraram resultados similares. Salazar-Rabago et al. (2017) verificaram que o processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Pinus durangensis* é altamente dependente do pH , sendo 10,0 a melhor condição de pH inicial para o meio. Garg et al. (2003) prepararam amostras de serragem tratada com ácido sulfúrico e formaldeído, e verificaram que a faixa de pH de 6,0 a 9,0 é favorável para a remoção do corante verde malaquita. Batzias e Sidiras (2007a) mostraram que a serragem de *Fagus* tem um comportamento constante em termos de q_t para valores de pH compreendidos entre 8,0 e 11,0, obtendo nesta faixa os melhores percentuais de remoção para o corante AM.

4.3.1.3 Efeito da velocidade de agitação do sistema

A Figura 24 apresenta os resultados referentes à influência da velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*.

Figura 24 - Efeito da velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

Como pode ser observado, o aumento da velocidade de agitação favorece a adsorção do corante AM até velocidades da ordem de 150 rpm, que é a condição na qual a capacidade da serragem tratada de *Pinus elliottii* foi máxima. Esse resultado já era esperado, visto que o aumento da velocidade de agitação proporciona uma distribuição mais efetiva do soluto na solução e, por consequência, melhora a interação adsorvente-adsorvato (BATZIAS; SIDIRAS, 2007a). Essa melhora, por sua vez, pode ser atribuída à diminuição da espessura da camada limite ao redor das partículas adsorventes, ou seja, quando a mistura é agitada, as partículas se movem rapidamente na solução e isso aumenta a concentração de moléculas de

corante próximas da superfície do adsorvente, facilitando o contato entre ambas (ARGUN et al., 2007).

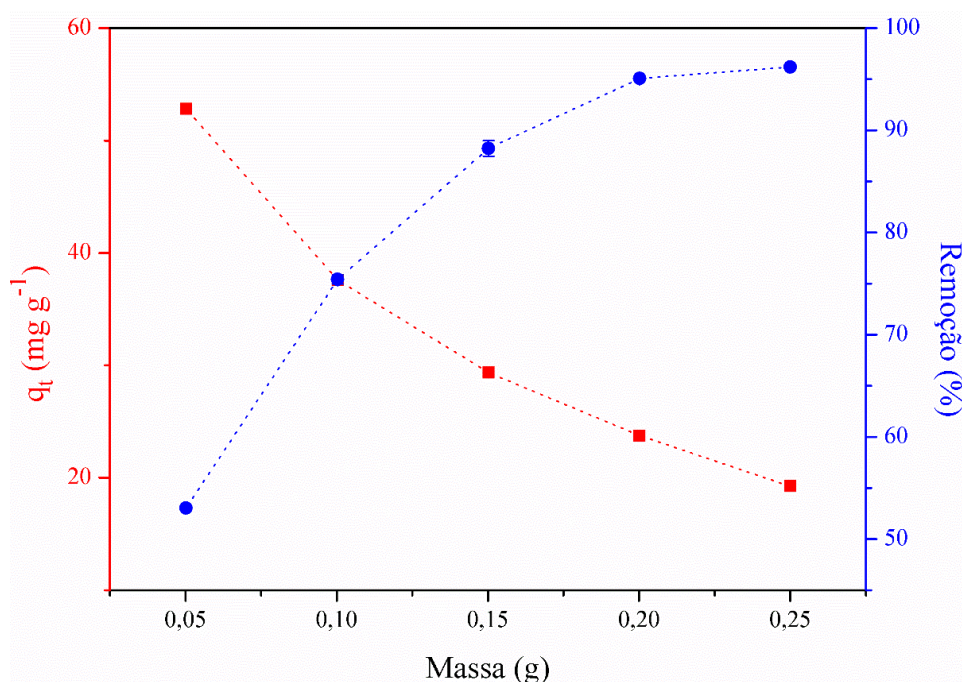
Para velocidades superiores a 150 rpm, a capacidade de adsorção da serragem tratada de *Pinus elliottii* tende a diminuir de forma gradativa. Uma possível explicação para esse decréscimo é o fato de que condições mais turbulentas de agitação podem fornecer ao sistema energia adicional suficiente para romper as ligações recém-formadas entre o adsorvente e o adsorvato (ARGUN et al., 2007).

Sendo assim, a velocidade de agitação escolhida para avaliar o processo em questão foi de 150 rpm, visto que tanto velocidades menores, quanto maiores, resultaram em uma menor capacidade de adsorção da serragem tratada.

4.3.1.4 Efeito da quantidade mássica de adsorvente

Os resultados referentes à influência da quantidade mássica de serragem tratada de *Pinus elliottii* no processo de adsorção do corante AM encontram-se na Figura 25. Como pode ser observado, os percentuais de remoção ($\%R$) aumentam consideravelmente em função da massa utilizada de serragem tratada, ou seja, quanto maior a massa de adsorvente disponível no meio, maior a remoção do corante AM. Todorciuc, Bulgariu e Popa (2015) explicam que isso ocorre devido à maior disponibilidade de sítios ativos e, por conseguinte, as interações entre o adsorvente e o adsorvato são facilitadas.

Figura 25 - Efeito da quantidade de massa de serragem tratada de *Pinus elliottii* no processo de adsorção do corante AM



Fonte: a autora (2020)

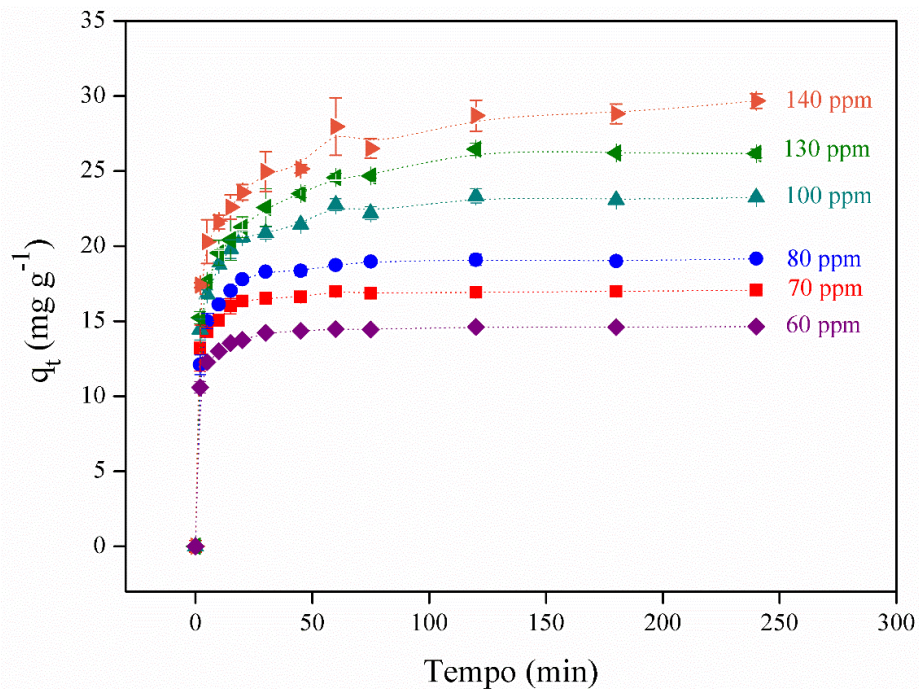
Em contrapartida, os valores de q_t apresentaram um comportamento contrário ao $\%R$, ou seja, a quantidade de corante (em mg) adsorvida por grama de serragem tratada de *Pinus elliottii* diminui com o aumento da quantidade da mesma, mostrando que não há um bom aproveitamento do adsorvente. Esse decréscimo pode estar relacionado a sítios ativos remanescentes que não foram ocupados durante o processo de adsorção (SEBEIA et al., 2019; ZOU et al., 2013). Além disso, a agregação de partículas do adsorvente pode ocorrer em processos onde a quantidade mássica é maior, resultando em uma diminuição da área superficial efetiva e, conseqüentemente, aumentando o comprimento do caminho difusional (DENIZ; KARABULUT, 2017).

Desse modo, a escolha da melhor quantidade de serragem tratada de *Pinus elliottii* teve por base os resultados de $\%R$. Nesse contexto, a massa escolhida foi a de 0,200 g, visto que quantidades de adsorvente maiores implicariam em uma maior geração de resíduos, sem ganhos expressivos de $\%R$.

4.3.1.5 Efeito da concentração inicial de corante

Os resultados referentes ao efeito da concentração inicial do corante AM no processo de adsorção encontram-se na Figura 26. Conforme pode ser visualizado, o aumento da concentração inicial de AM favorece a capacidade de adsorção da serragem tratada de *Pinus elliottii*. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que soluções mais concentradas de corante fornecem uma maior quantidade de partículas de adsorvato próximas à superfície do adsorvente e, conseqüentemente, uma menor resistência para que ocorra a transferência de massa de AM entre as fases aquosa e sólida (DENIZ; KARABULUT, 2017; ZOU et al., 2013).

Figura 26 - Efeito da concentração inicial de adsorvato no processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

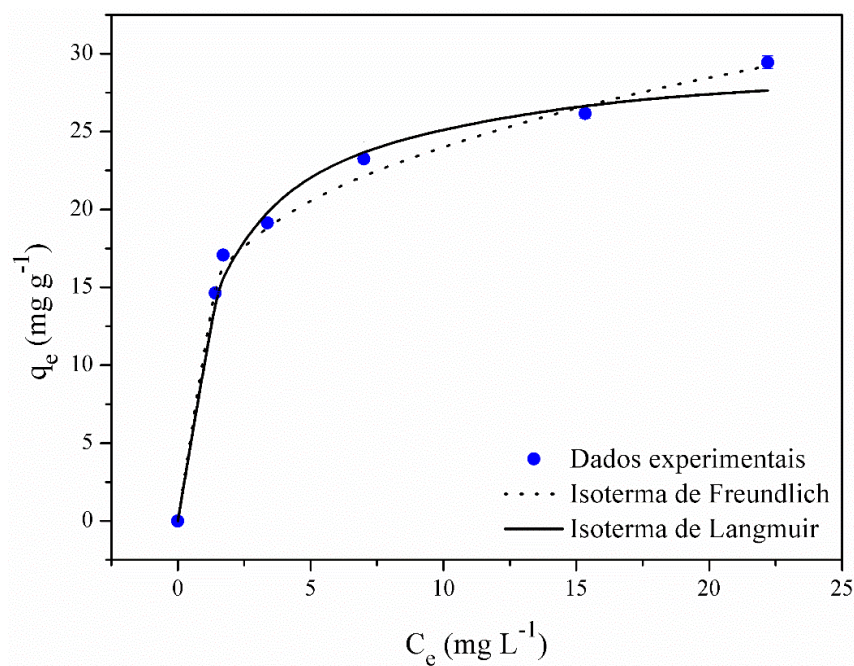
Todas as concentrações avaliadas apresentaram um comportamento no qual se consegue acompanhar o processo de adsorção. Entretanto, para avaliar a termodinâmica do

processo de adsorção e a possibilidade de reutilização da serragem tratada de *Pinus elliottii* nas etapas subsequentes desse trabalho, optou-se por trabalhar com a concentração de 100 mg L^{-1} . Concentrações mais altas exigem altos fatores de diluição para a determinação da concentração final da solução de AM por espectrofotometria na região do visível, e isso aumenta as chances de ocorrerem erros muito grandes na leitura. Além disso, 100 mg L^{-1} é uma concentração intermediária quando se trata de rejeitos de efluentes reais da indústria têxtil, visto que as concentrações de corante geralmente variam em torno de 10 a 200 mg L^{-1} , dependendo do tipo de fibra e corante utilizados (ALI; HAMEED; AHMED, 2009; GHALY et al., 2014).

4.3.2 Equilíbrio do processo de adsorção

A Figura 27 mostra as isotermas e o ajuste dos dados experimentais obtidos para o equilíbrio de adsorção, utilizando os modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich.

Figura 27 - Dados experimentais ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich



Fonte: a autora (2020)

Observando-se a forma da isoterma obtida pelos dados experimentais, pode-se inferir que ela é côncava e, portanto, denominada “favorável”, conforme a classificação de Weber e Chakravorti (1974), discutida na seção 2.4.2.

Para identificar o modelo que melhor descreve essa isoterma, faz-se necessária a análise dos parâmetros encontrados através das equações matemáticas de Langmuir e Freundlich, que estão sumarizados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção do AM utilizando a serragem tratada de *Pinus elliottii*

Parâmetro	Valor
Modelo de Langmuir	
k_L (L mg ⁻¹)	0,6787
$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	29,36
R_L	0,0239 - 0,0104
R^2	0,9448
F_{obj}	1,4429
Modelo de Freundlich	
k_F (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	14,44
n	4,40
R^2	0,9801
F_{obj}	0,5153
Teste de Fisher	
F_{min}	0,1399
F	0,3572
$F_{máx}$	7,1463

Fonte: a autora (2020)

Conforme pode ser observado na Tabela 9, o modelo de Freundlich apresenta uma maior correlação com os dados experimentais ($R^2 = 0,9801$) quando comparado ao modelo de

Langmuir ($R^2 = 0,9447$). Entretanto, quando o teste de Fisher é utilizado para comparar os dois modelos, este mostra que Langmuir e Freundlich são modelos estatisticamente idênticos (considerando 95% de confiança), e que ambos podem descrever o comportamento dos dados experimentais. Isso é corroborado pelo valor de F , que apresenta um valor entre a faixa dos limites mínimo e máximo da função de Fisher.

Por outro lado, a Figura 27 deixa claro que os dados experimentais não tendem a uma condição de saturação, e que de fato se ajustam melhor ao modelo de Freundlich. Outro resultado que corrobora essa ideia, é o valor encontrado para F_{obj} , que indica que o erro associado aos dados experimentais para esse modelo são menores. Além disso, estudos como o de Ansari e Mosayebzadeh (2010) e de Sidiras et al. (2011) mostraram que o modelo de Freundlich também descreveu melhor a adsorção do corante AM em serragens de *Juglans regia* e *Pinus sylvestris* L., respectivamente. Assim, sugere-se que este modelo seja o mais adequado para avaliar o estado de equilíbrio da adsorção do corante AM no presente estudo. Esse resultado indica que o sistema é heterogêneo, com adsorção reversível, e que o processo não se restringe à formação de monocamada (FOO; HAMEED, 2010; ZOU et al., 2013).

Uma vez que os dados se ajustam ao modelo de Freundlich, se faz necessária a interpretação dos resultados de seus parâmetros. De acordo com Worch (2012), na isoterma de Freundlich, quanto maior o valor da constante k_F , maior será a capacidade de adsorção (q_t) alcançada pelo adsorvente. Além disso, Nascimento et al. (2014) explicam que uma adsorção favorável tende a possuir um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n , mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor de n for menor do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois.

A Tabela 10 mostra uma relação de valores encontrados para a constante k_F e para o parâmetro n , em vários trabalhos que também avaliaram a adsorção do corante AM utilizando serragem como adsorvente.

Tabela 10 - Comparação das constantes k_F e n do modelo de Freundlich na adsorção de AM com serragens de diversas espécies

Adsorvente	k_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$)	n	Referência
Serragem de <i>Juglans regia</i>	16,30	3,20	Ansari; Mosayebzadeh, 2010
Serragem tratada de <i>Pinus elliottii</i>	14,44	4,40	Esse estudo
Serragem assistida por micro-ondas	14,06	3,64	Suganya et al., 2017
Serragem de <i>Fagus</i>	6,05	1,59	Batzias; Sidiras, 2007b
Serragem de <i>Pinus sylvestris</i> L. auto-hidrolisada	5,60	2,50	Sidiras et al., 2011
Compósito de serragem de <i>Quercus</i> hidrolisada e alginato	3,44	1,82	El-Latif; Ibrahim e El-Kady, 2010

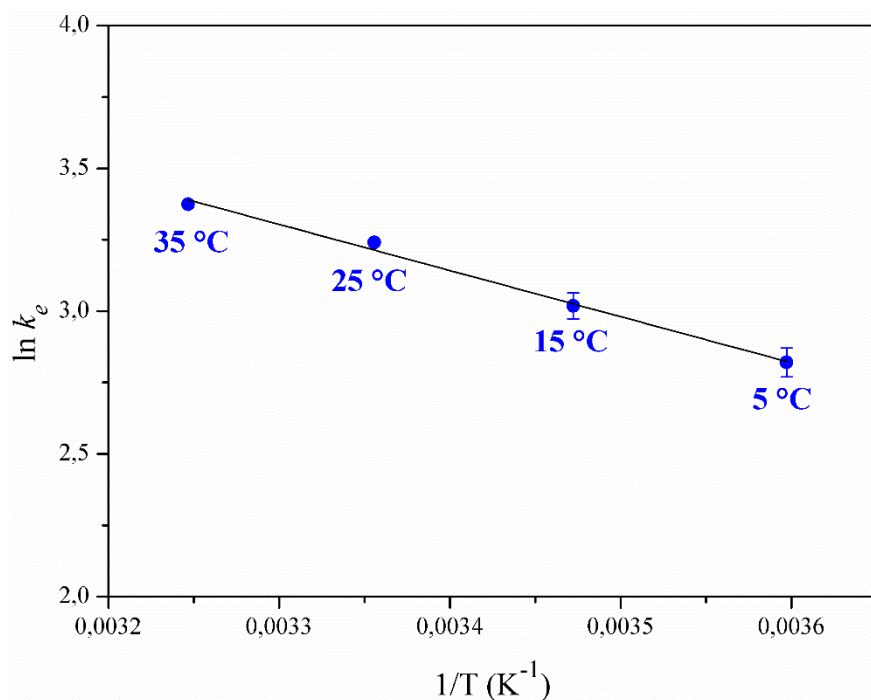
Fonte: a autora (2020)

Comparando-se o valor de k_F da serragem tratada de *Pinus elliottii* com as demais serragens, pode-se inferir que ela apresentou uma capacidade de adsorção semelhante e/ou relativamente superior. No que diz respeito ao resultado encontrado para o parâmetro n , pode-se concluir que a serragem tratada de *Pinus elliottii* apresenta uma adsorção favorável frente ao corante AM e, que dentre as serragens avaliadas pelos trabalhos citados na Tabela 10, possui a interação mais forte com o referido adsorvato.

4.3.3 Termodinâmica do processo de adsorção

A Figura 28 apresenta a curva da equação de van't Hoff referente à adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*, enquanto que a Tabela 11 mostra os resultados relacionados aos parâmetros termodinâmicos pertencentes ao mesmo processo.

Figura 28 – Curva da equação de van't Hoff para a adsorção de AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*.
Condições experimentais: T = 240 min; pH = 10,0; m = 0,200 g; Rot = 150 rpm; C_i = 100 mg L⁻¹



Fonte: a autora (2020)

Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii* em diferentes temperaturas

T (K)	k _e	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
278	15,95	-6,40			
288	19,55	-7,12			
298	25,30	-8,01	+14,68	+75,82	0,9944
308	29,08	-8,63			

Fonte: a autora (2020)

Conforme pode ser observado na Tabela 11, os valores obtidos para ΔG°_{ads} apresentaram-se negativos para as diferentes temperaturas avaliadas. Esse resultado indica que o processo é espontâneo. Além disso, observa-se ainda que o valor de ΔG°_{ads} torna-se mais negativo, à medida que a temperatura do processo aumenta. Isso mostra que a adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii* é favorecida em temperaturas mais altas. Duran et al. (2011) explicam que, com o aumento da temperatura, ocorre uma

diminuição da viscosidade da solução aquosa. Consequentemente, essa condição pode ter sido responsável pelo aumento da taxa de difusão das moléculas de adsorvato através da camada limite externa e nos poros internos das partículas adsorventes, favorecendo, portanto, o processo adsorptivo. Esse comportamento foi igualmente observado nos estudos de Yagub, Sen e Ang (2012), na adsorção de AM em folhas de Pinheiro, e de Zou et al. (2013), na adsorção de AM em serragem tratada de *Pinus tabulaeformis* com ácido cítrico.

No que diz respeito ao resultado obtido para o parâmetro ΔH°_{ads} , o valor encontrado foi positivo e, por isso, pode-se inferir que o processo analisado é endotérmico, confirmando, portanto, que o aumento da temperatura é um fator positivo para a adsorção do processo analisado. Além disso, o valor de ΔH°_{ads} está entre 5,0 e 40,0 kJ mol⁻¹. Isso evidencia que a adsorção é física. Yagub, Sen e Ang (2012) e Batzias e Sidiras (2007b) encontraram valores similares para esse parâmetro na adsorção de AM por folhas de Pinheiro ($\Delta H^{\circ}_{ads} = +15,29$ kJ mol⁻¹) e por serragem de *Fagus* ($\Delta H^{\circ}_{ads} = +15,10$ kJ mol⁻¹), respectivamente.

O parâmetro ΔS°_{ads} , por sua vez, apresentou um valor positivo, o que indica que há um aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido durante o processo de adsorção. De acordo com Değermenci et al. (2019), o aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido acontece devido às trocas que ocorrem entre as moléculas de água que se encontram próximas à superfície da serragem, e as moléculas de AM que serão adsorvidas. Além disso, outra interpretação para o valor positivo de ΔS°_{ads} que pode ser levada em consideração é de que existe uma grande afinidade entre o corante AM e a serragem tratada de *Pinus elliottii* (DURAN et al., 2011). Valores positivos foram igualmente observados por outros autores que estudaram a adsorção de AM em serragens de diferentes espécies, como por exemplo Ahmad et al. (2009) em serragem de *Shorea* (+308,0 J mol⁻¹ K⁻¹) e Zou et al. (2013) em serragem de tratada *Pinus tabulaeformis* com ácido cítrico (+495,0 J mol⁻¹ K⁻¹).

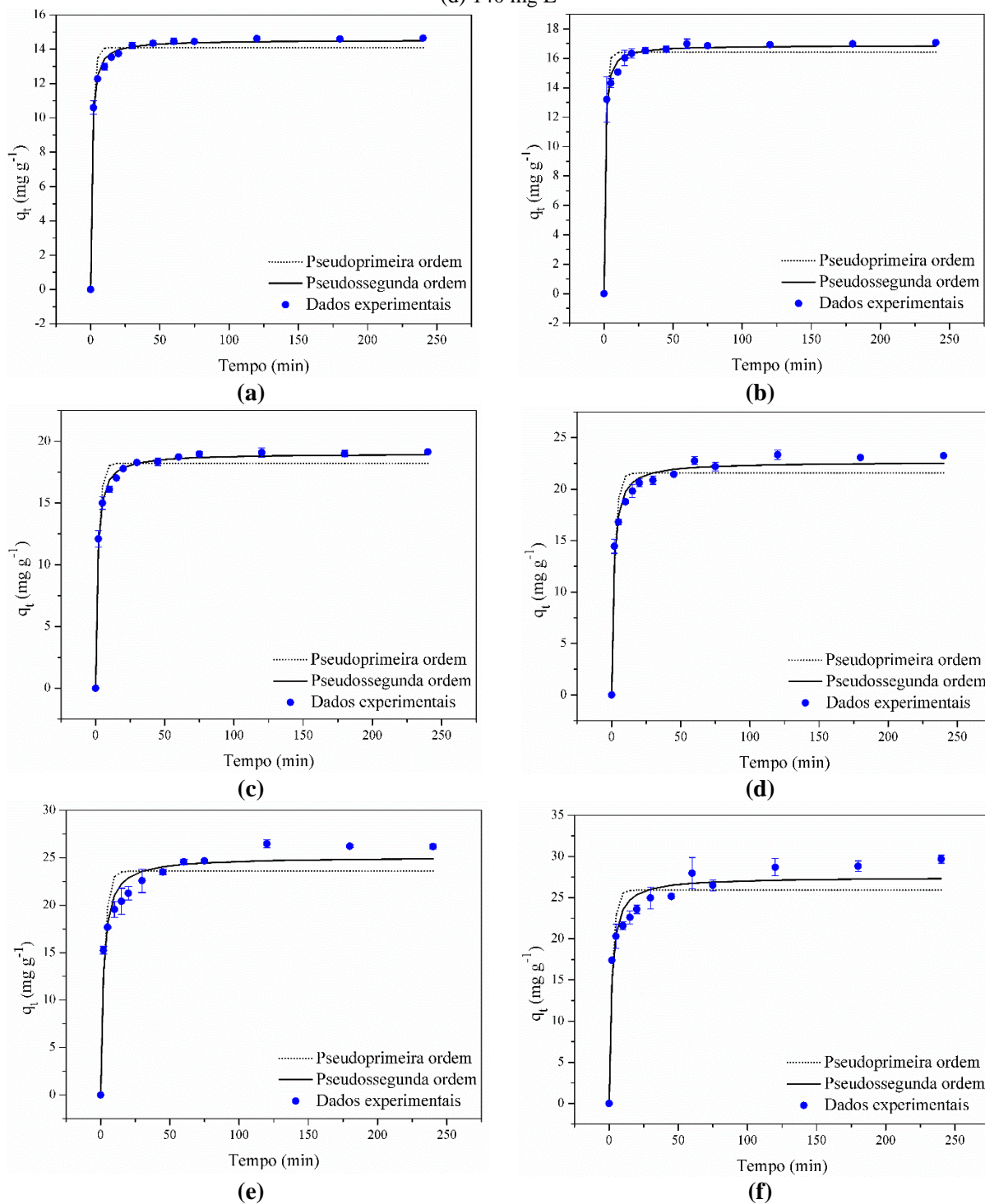
4.3.4 Cinética do processo de adsorção

A Figura 29 mostra os resultados referentes à cinética do processo de adsorção e o ajuste dos dados experimentais aos modelos reacionais de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Através das curvas apresentadas, pôde-se perceber que o processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii* ocorre rapidamente nos primeiros 2 min de ensaio, atingindo altos valores de q_t . Em seguida, observa-se que ocorre uma diminuição da sua velocidade até mais ou menos 60 min, que é o instante onde o sistema entra em equilíbrio para todas as concentrações. Esse perfil já havia sido previamente constatado na determinação do tempo de contato, que se encontra na Seção 4.3.1.1.

Khatti e Singh (2009) observaram comportamento análogo para a adsorção do corante catiônico verde malaquita pela serragem de *Azadirachta indica*. Neste caso, os autores explicam que o processo adsorptivo é favorecido nos primeiros minutos de ensaio, visto que nesse estágio existe uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. Esses mesmos autores relatam também que, após um determinado intervalo de tempo, muitos desses sítios já estão ocupados e, conseqüentemente, a interação com os sítios remanescentes é dificultada, devido à repulsão que as moléculas de corante já adsorvidas ocasionam nas não adsorvidas (impedimento estérico).

Além disso, Zhang et al. (2014) comentam em seu trabalho que os primeiros minutos do ensaio são cruciais para a adsorção, e que estes contribuem significativamente para que ela aconteça. O segundo estágio, por outro lado, apresenta uma contribuição relativamente pequena. Dessa forma, pode-se inferir que a adsorção de AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii* pode acontecer por completo dentro de aproximadamente 60 min de ensaio.

Figura 29 - Modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais em diferentes concentrações de AM: (a) 60 mg L⁻¹, (b) 70 mg L⁻¹, (c) 80 mg L⁻¹, (d) 100 mg L⁻¹, (e) 130 mg L⁻¹ e (f) 140 mg L⁻¹



Fonte: a autora (2020)

Para melhor entender o mecanismo de sorção e a cinética geral do processo foram calculados os parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Os valores encontrados encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para a adsorção do AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*

Parâmetros	Concentração inicial de AM (mg L ⁻¹)					
	60	70	80	100	130	140
<i>Pseudoprimeira ordem</i>						
$q_t (exp)$ (mg g ⁻¹)	14,65	17,07	19,15	23,25	26,16	29,67
$q_t (cal)$ (mg g ⁻¹)	14,08	16,41	18,22	21,56	23,58	25,92
k_1 (min ⁻¹)	0,6323	0,7492	0,4598	0,4307	0,3686	0,4262
R²	0,9762	0,9736	0,9652	0,9380	0,8936	0,8838
F_{obj}	0,3767	0,5624	0,9652	2,485	5,422	6,745
<i>Pseudossegunda ordem</i>						
$q_t (exp)$ (mg g ⁻¹)	14,65	17,07	19,15	23,25	26,16	29,67
$q_t (cal)$ (mg g ⁻¹)	14,54	16,88	19,01	22,64	25,08	27,50
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0837	0,0886	0,0409	0,0301	0,0207	0,0215
R²	0,9971	0,9943	0,9959	0,9846	0,9630	0,9567
F_{obj}	0,04539	0,1221	0,1106	0,6109	1,875	2,735
<i>Teste de Fisher</i>						
F_{min}	0,2690					
F	8,2989	4,6082	8,7285	4,0679	2,8915	2,4659
$F_{máx}$	3,7168					

Fonte: a autora (2020)

Em uma primeira análise da Tabela 12, pode-se perceber que os dois modelos cinéticos se ajustam bem aos dados experimentais, visto que ambos os coeficientes de determinação (R^2) se encontram muito próximos de 1,0. Entretanto, quando o ajuste dos dados experimentais é avaliado estatisticamente pelo teste de Fisher (F), uma nova perspectiva pode ser considerada.

Para as concentrações de 130 e 140 mg L⁻¹, o teste de Fisher (F) mostrou que os modelos são estatisticamente idênticos (valores destacados em verde na Tabela 12), quando se

utiliza um nível de confiança de 95%. Esse resultado indica que os dois modelos podem descrever o comportamento dinâmico do processo adsorptivo, e que ambos podem ser empregados para prever os parâmetros cinéticos. Por outro lado, em concentrações inferiores (valores destacados em vermelho na Tabela 12), o mesmo não ocorre. Os valores de F encontrados para essas concentrações não estão entre os limites máximo e mínimo da distribuição F de Fisher ($F_{min} < F < F_{max}$), permitindo concluir que existe diferença estatística significativa entre os modelos utilizados para avaliar a cinética de adsorção.

É importante lembrar que os erros experimentais associados às baixas concentrações ($< 100 \text{ mg L}^{-1}$) são menos representativos do que aqueles obtidos em altas concentrações, tornando, portanto, os resultados mais confiáveis. Sendo assim, por menor que sejam as diferenças existentes entre os parâmetros R^2 e F_{obj} dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, elas devem ser levadas em consideração.

Para todas as concentrações avaliadas, o modelo cinético de pseudossegunda ordem foi aquele que apresentou a melhor correlação com os dados experimentais. Da mesma forma, os resultados encontrados para F_{obj} deste modelo mostram que os erros associados aos dados experimentais são menores que aqueles encontrados para o modelo de pseudoprimeira ordem. Portanto, no presente estudo, considerou-se que o modelo de pseudossegunda ordem é o mais adequado para descrever o processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*. Esse resultado mostra que, possivelmente, tanto a difusão externa como a difusão intrapartícula sejam responsáveis por controlar a cinética total do processo de adsorção (DOTTO; BURIOL; PINTO, 2014; HO; MCKAY, 1999). Outros trabalhos que também avaliaram o processo de adsorção do corante AM em serragem de madeira, como o de Singh et al. (2015) e Zhang et al., (2014), encontraram resultados similares e concluíram que o modelo de pseudossegunda ordem descreve melhor a cinética do processo de adsorção.

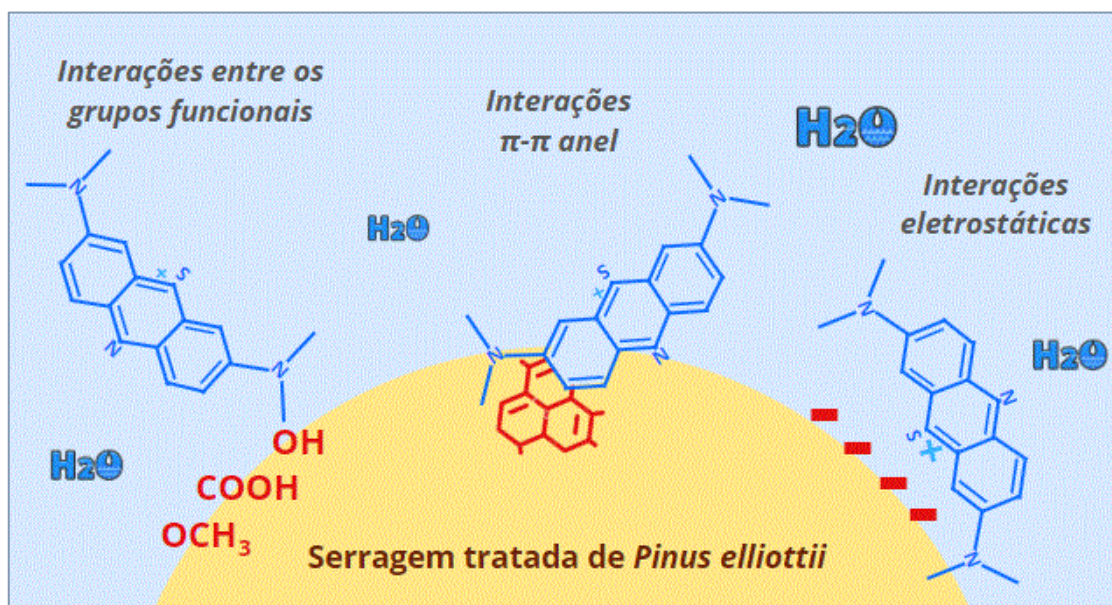
No que se refere à constante do modelo de pseudossegunda ordem (k_2), observa-se que os valores diminuem gradativamente à medida que a concentração de corante aumenta. De acordo com Plazinski et al. (2009), a constante k_2 costuma ser fortemente dependente das condições de operação aplicadas e, especialmente, da concentração inicial de adsorvato disponível no meio. Além disso, os autores explicam que a diminuição de seus valores com o aumento da concentração inicial de adsorvato é frequentemente relatada pela maioria dos trabalhos que avaliam a cinética pelo modelo de pseudossegunda ordem. Esse resultado indica que quanto maior a concentração de adsorvato no meio, mais tempo levará para o equilíbrio ser atingido.

4.3.5 Mecanismo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*

De acordo com Ab Ghani et al. (2017), a adsorção é um processo complexo, que pode envolver mais de um mecanismo. Desse modo, a Figura 30 mostra um esquema que sugere as possíveis interações que ocorreram durante a adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*.

Primeiramente, a análise de FT-IR da serragem tratada de *Pinus elliottii*, revelou que esse material apresenta uma série de grupos funcionais oxigenados (-OH, -COOH e -OCH₃) provenientes dos principais componentes estruturais da madeira. Esses grupos, por sua vez, podem ter interagido por meio de forças van der Waals e ligações de hidrogênio (conforme comentado na Seção 2.5), com as estruturas presentes na molécula de AM e, por conseguinte, se caracterizarem como um dos principais mecanismos responsáveis pela adsorção do referido corante.

Figura 30 - Sugestão para o mecanismo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii*



Fonte: a autora (2020)

Além disso, o fato de os ensaios de adsorção terem sido realizados em condições onde o pH inicial do meio é maior que o pH_{PCZ} da serragem, permitem inferir que interações eletrostáticas também tenham sido responsáveis pela adsorção. Nessas condições, a serragem tratada de *Pinus elliottii* apresenta uma densidade de carga negativa, que acaba favorecendo a adsorção de espécies catiônicas como o corante AM.

Por fim, interações do tipo π - π anel podem ter ocorrido devido à presença de anéis aromáticos, tanto na estrutura da molécula do corante AM, como nas estruturas dos principais componentes da madeira (celulose, hemicelulose e lignina).

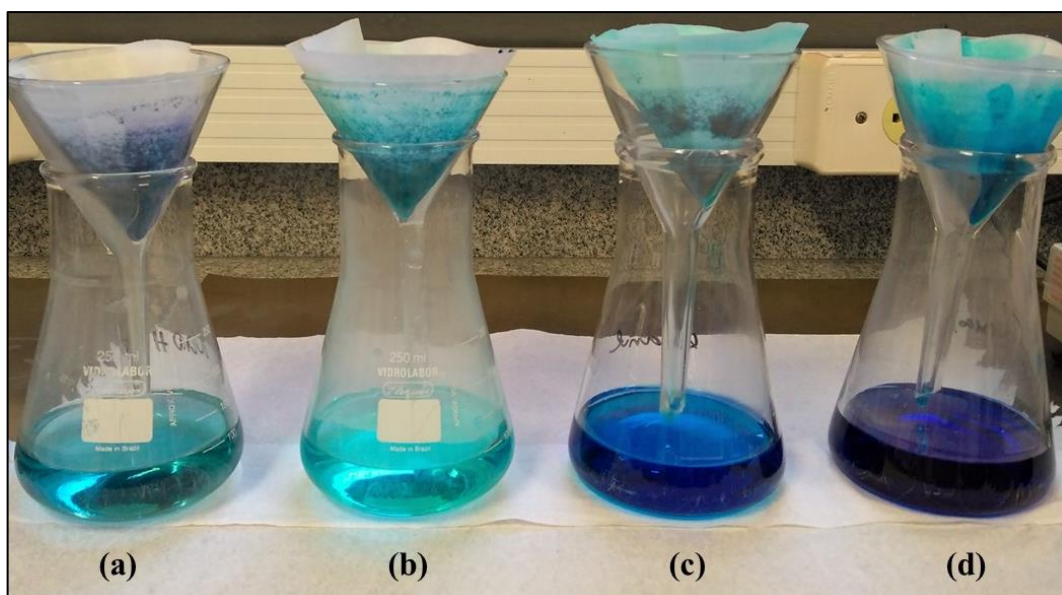
Salazar-Rabago et al. (2017) verificaram, de maneira análoga ao presente estudo, que esses três tipos de interações podem ocorrer na adsorção do corante AM pela serragem de *Pinus durangensis*. Entretanto, os autores constataram que a mudança de pH do meio aumentou drasticamente a remoção do AM e, por isso, concluíram que a interação eletrostática é o principal mecanismo de adsorção do sistema. Zhang et al. (2014), por sua vez, afirmam que tanto as interações eletrostáticas, quanto as ligações de hidrogênio,

principalmente aquelas com os grupos hidroxila (-OH), desempenham um papel importante na adsorção de AM por serragem de pinheiro tratada com ácido cítrico.

4.3.6 Dessorção e reutilização da serragem tratada de *Pinus elliottii*

A Figura 31 mostra os resultados encontrados para o teste de dessorção, utilizando diferentes agentes regeneradores.

Figura 31 - Corante AM removido da superfície da serragem tratada de *Pinus elliottii* por diferentes agentes regeneradores: (a) NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); (b) água Milli-Q; (c) etanol; e (d) HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$)



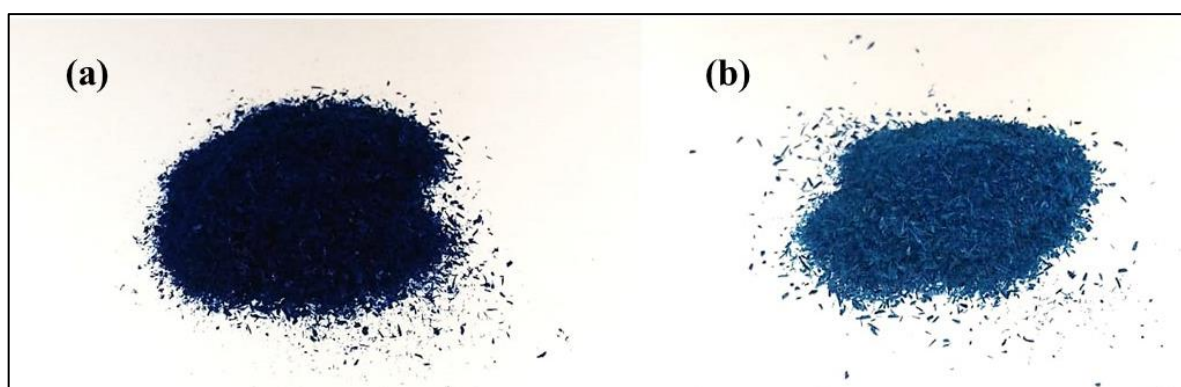
Fonte: a autora (2020)

Como pode ser observado, dentre todos os agentes regeneradores avaliados, o HCl foi aquele que apresentou o melhor resultado para a remoção do corante AM adsorvido na superfície do adsorvente, visto que esta solução apresentou uma maior intensidade de coloração quando comparada às demais. Esse resultado já era esperado, visto que a adsorção do corante AM é favorecida em pHs alcalinos, conforme foi discutido e verificado na Seção 4.3.1.2 e, portanto, a condição de pH contrária favorece a dessorção.

Comportamento similar foi observado por Deniz et al. (2011) que avaliaram a dessorção do corante vermelho básico 46 da pinha de *Pinus brutia*, utilizando HCl (0,1 mol L⁻¹); por Zou et al. (2013), na dessorção de AM da serragem de *Pinus tabulaeformis* modificada com ácido cítrico testando HCl (nas concentrações de 0,01 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹) e etanol; e por Mashkoo e Nasar (2019), que avaliaram a dessorção do corante violeta cristal de um compósito de serragem de *Tectona grandis* e polianilina, e testaram HCl (0,1 mol L⁻¹), etanol, NaCl, NaOH e água.

Embora a solução com o agente regenerador HCl tenha promovido a dessorção do corante, a coloração azul ainda permaneceu presente na superfície da serragem recuperada, conforme pode ser visualizado na Figura 32. Ferreira et al. (2015) explicam que o fato de ainda existir corante na superfície do adsorvente após a dessorção, corrobora com o que foi discutido na Seção 4.3.5 e, indica que as interações eletrostáticas não são as únicas responsáveis pela adsorção do AM na serragem. Além disso, possivelmente, um maior tempo de contato com a solução regeneradora poderia tornar a serragem menos colorida.

Figura 32 - (a) Serragem tratada de *Pinus elliottii* após adsorção e (b) serragem tratada de *Pinus elliottii* após dessorção com HCl 1 mol L⁻¹

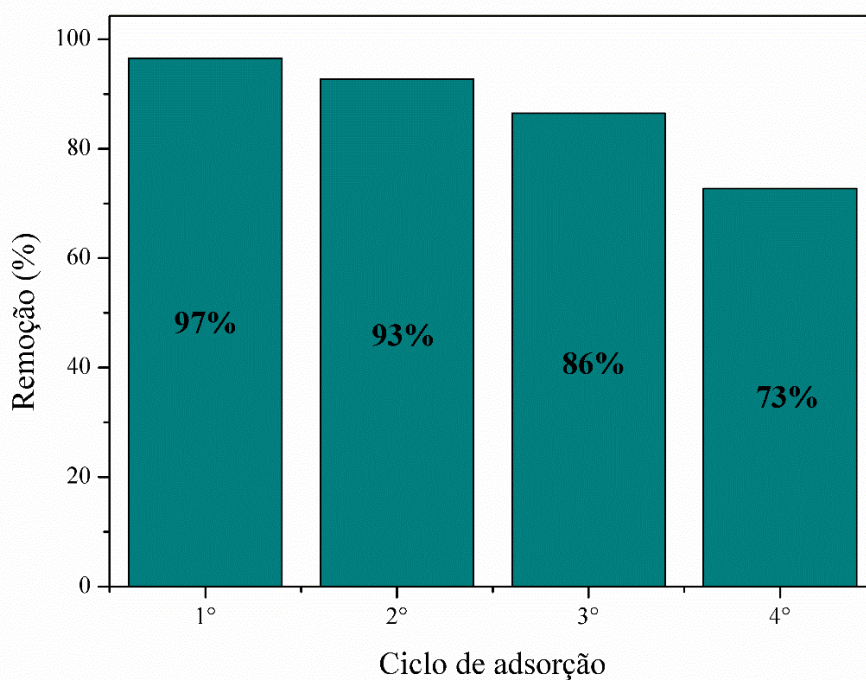


Fonte: a autora (2020)

Após a definição do agente regenerador e recuperação da serragem, foram realizados os ensaios subsequentes de adsorção/dessorção da serragem tratada de *Pinus elliottii*. Os resultados para cada um dos ciclos avaliados encontram-se na Figura 33.

Como pode ser observado, ocorre um decréscimo do percentual de remoção à medida que a serragem vai sendo reutilizada. De acordo com Bonilla-Petriciolet et al. (2017), a redução do desempenho da serragem pode ser explicada devido ao acúmulo progressivo de moléculas de AM em sua superfície que não são removidas no processo de dessorção e, portanto, promovem a exaustão do adsorvente conforme ele vai sendo reutilizado.

Figura 33 - Reutilização da serragem tratada de *Pinus elliottii* para a remoção de AM em vários ciclos de adsorção

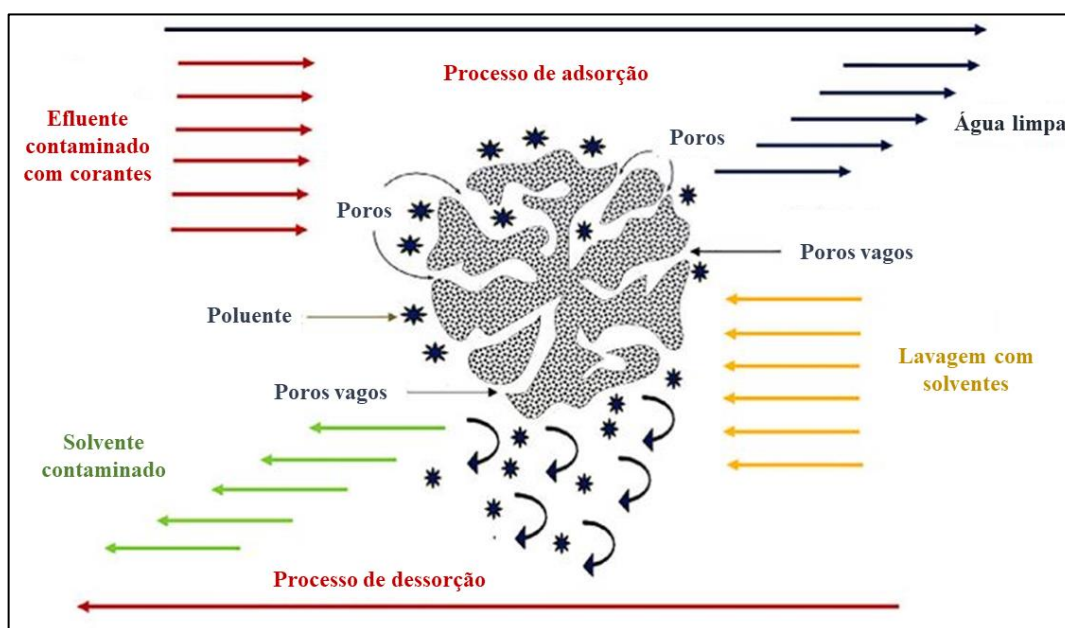


Fonte: a autora (2020)

Ainda assim, através desse ensaio, pôde-se constatar que a serragem tratada de *Pinus elliottii* pode ser reutilizada por pelo menos dois ciclos, sem apresentar grandes perdas de capacidade adsorptiva para remover AM, e durante quatro ciclos se for aplicada em uma etapa de polimento.

No entanto, embora seja de suma importância avaliar a reutilização de adsorventes para verificar a viabilidade econômica do material, a regeneração de resíduos como a serragem tratada de *Pinus elliottii* não se apresenta como uma prática ambientalmente correta. No processo de dessorção acaba-se gerando uma quantidade considerável de efluente, visto que o corante presente na superfície da serragem é transferido para a solução com o agente regenerador. A Figura 34 ilustra esse fenômeno. Além disso, após esse processo, o material adsorvente deve ser preparado para uma nova adsorção e, por isso, deve ser lavado consecutivamente com água, para que tenha o pH de sua superfície neutralizado. Nesse processo, algumas moléculas de corante ainda se desprendem da superfície da serragem e, infelizmente, acabam contaminando a água.

Figura 34 - Processos de adsorção e dessorção no tratamento de efluentes contendo corantes



Fonte: Adaptado de Sahu e Singh (2019)

Levando em consideração que a serragem é um material residual e disponível em abundância, a sua reutilização como adsorvente não se apresenta como a maneira mais adequada e ecologicamente correta de destiná-la, após um primeiro uso em adsorção. De acordo com Gómez-Pastora, Bringas e Ortiz, (2014), uma outra possibilidade seria destruí-la

de modo mecânico, químico ou térmico. Segundo Sahu e Singh (2019), a maioria dos adsorventes exauridos, atualmente, são descartados no solo, com aproximadamente 3/4 sendo usados como condicionadores de solo e, o restante, destinados à aterros sanitários. Além disso, em alguns casos, os adsorventes são secos e usados em misturas na construção civil ou queimados em fornos atuando como combustível. Ainda assim, é importante ressaltar a necessidade de se conhecer as características do material exaurido, a fim de evitar o descarte inadequado e acarretar em um impacto ambiental ainda maior.

5 CONCLUSÃO

Inicialmente, comprovou-se a eficácia do tratamento proposto para melhorar a capacidade de adsorção da serragem de *Pinus elliottii*. A remoção dos extrativos da madeira proporcionou um aumento de ~12% de remoção do corante AM, sem considerar a otimização de parâmetros operacionais do processo. Esse ganho foi atribuído a uma maior exposição dos grupos funcionais presentes nos principais componentes estruturais da madeira.

Os ensaios de caracterização, por sua vez, mostraram que a serragem tratada de *Pinus elliottii* é rica em grupos funcionais oxigenados, apresenta boa estabilidade térmica, possui uma estrutura fibrilar, com alguns poros que facilitam o acesso das moléculas de corante na superfície da serragem, e uma área superficial de $5,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Todas essas características mostraram que a serragem tratada de *Pinus elliottii* apresenta várias das características necessárias para ser aplicada como adsorvente para a remoção do corante AM.

No que diz respeito aos parâmetros experimentais do processo de adsorção, constatou-se que todos eles, de alguma forma, exercem influência na remoção do corante AM. Além disso, verificou-se que os valores obtidos para o tempo de contato (240 min), pH inicial do meio (10,0), velocidade de agitação (150 rpm), massa de adsorvente (0,200 g) e concentração inicial de corante (100 mg L^{-1}), apresentaram-se como o conjunto operacional mais adequado para analisar o processo em questão.

O estudo do equilíbrio de adsorção mostrou que o conjunto de dados experimentais obtidos foi melhor representado pelo modelo de Freundlich, tendo em vista que esse modelo apresentou o maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9801$) e o menor erro ($F_{obj} = 0,5153$). Esse resultado mostrou que a adsorção de AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii* ocorre em multicamadas. Os valores obtidos para a constante de Freundlich (k_F) e para o parâmetro n foram iguais a $14,44 \text{ (mg g}^{-1} \text{ (L mg}^{-1})^{1/n})$ e 4,40, respectivamente.

Os parâmetros termodinâmicos revelaram que o processo de adsorção do corante AM pela serragem tratada de *Pinus elliottii* é espontâneo ($\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$) e endotérmico ($\Delta H^{\circ}_{ads} = + 14,68 \text{ kJ mol}^{-1}$). O baixo valor encontrado para a ΔH°_{ads} indicou que as principais interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato são de natureza física. Além disso, o valor de ΔS°_{ads} ($+ 75,82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) mostrou que houve um aumento da aleatoriedade do sistema durante a adsorção.

No que se refere à cinética do processo de adsorção, constatou-se que o modelo reacional de pseudossegunda ordem foi aquele que apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais. Os resultados para a constante cinética k_2 , por sua vez, variaram de 0,0215 a 0,0837 $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, à medida que a concentração de corante foi reduzida.

Quanto ao processo de regeneração da serragem, constatou-se que a dessorção do corante AM foi eficaz quando HCl foi utilizado como agente regenerador. Além disso, os ensaios para verificar a possibilidade de reutilização da serragem mostraram que ela pode ser aplicada em processos de adsorção por pelo menos dois ciclos, sem apresentar grandes perdas da sua capacidade adsortiva.

Finalmente, a serragem tratada de *Pinus elliottii* mostrou ser um material adsorvente alternativo, eficaz e economicamente viável, apresentando muitos dos pré-requisitos necessários para ser utilizada na remoção do corante AM. Além disso, é importante ressaltar que a sua aplicabilidade como adsorvente minimiza a quantidade de resíduos da cadeia produtiva madeira-móveis descartada de forma inapropriada no meio ambiente e, conseqüentemente, os impactos causados à natureza.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Tendo em vista que a serragem de *Pinus elliottii* possui um teor de extrativos relativamente pequeno, de aproximadamente 5% (POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012), realizar a remoção dos extrativos da madeira em uma amostra de serragem que possua um maior percentual (15%) desses constituintes em sua estrutura e, submetê-la a um novo processo de adsorção, a fim de verificar se o ganho na remoção de corante em relação à sua forma bruta seria mais expressivo;
- Avaliar a capacidade de adsorção da serragem tratada de *Pinus elliottii* na remoção de outras classes de corantes, ou até mesmo de outros tipos de poluentes, como metais e fármacos;
- Realizar ensaios com efluentes reais da indústria têxtil.

REFERÊNCIAS

- AB GHANI, Z. et al. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Management**, v. 62, p. 177–187, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.026>>.
- ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil. **O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade**. Brasília, 2017.
- AHMAD, A. et al. Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 357–365, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.087>>.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320–330, 1996.
- ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 322–328, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.006>>
- ALIDADADI, Hosein et al. Enhanced removal of tetracycline using modified sawdust: Optimization, isotherm, kinetics, and regeneration studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 51–60, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.007>>.
- ANSARI, R.; MOSAYEBZADEH, Z. Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, n. 2, p. 339–340, 2010.
- ARGUN, M. E. et al. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 77–85, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095>>.
- BATZIAS, F. A.; SIDIRAS, D. K. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 668–679, 2007a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.033>>.
- BATZIAS, F. A.; SIDIRAS, D. K. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1208–1217, 2007b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.020>>.
- BELTRAME, Terezinha Cordeiro. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 179 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.
- BHARAGAVA, R. N.; PANKAJ, C. **Emerging and eco-friendly approaches for waste management**. Singapore: Springer, 2019.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste

materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 277–296, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>>.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.

BONETTO, L. R. et al. Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 11–20, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.02.006>>.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Ciência dos Materiais Universidade de Caxias do Sul, 2016.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. Switzerland: Springer, 2017.

BORTOLUZ, J. et al. Isolation, characterization and valorization of lignin from *Pinus elliottii* sawdust as a low-cost biosorbent for zinc removal. **Cellulose**, v. 26, n. 8, p. 4895–4908, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02399-9>>.

CEMIN, A. **Extração, caracterização e utilização da lignina de Eucalyptus grandis na remoção do corante azul de metileno**. 2019. 120 f. Tese (Doutorado) - Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade de Caxias do Sul, 2019.

CHEN, X. et al. Natural adsorbent based on sawdust for removing impurities in waste lubricants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 350, n. 2010, p. 38–45, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.057>>.

CHRISTIE, R. M. **Colour chemistry**. 2. ed. [s.l.]: Royal Society of Chemistry, 2014.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 001. 1986. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>>.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 357. 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 430. 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>.

CONSEMA, Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução CONSEMA N° 355. 2017. Disponível em: <http://www.laboratoriogreenlab.com.br/images/pdf_gerais/Consema_355-2017.pdf>.

COSTA, A. C. R.; ROCHA, E. R. P. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação**. BNDES Setorial. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conh>

ecimento/bnset/Set2905.pdf>.

COUTO, G. M. et al. Use of sawdust *Eucalyptus sp.* in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 1, p. 69–77, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542012000100009>>.

DA ROS, S.; SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Parameter estimation and statistical methods**. Amsterdam: Elsevier, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13918-6>>.

DA BROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)>

DARDOURI, S.; SGHAIER, J. A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 9, p. 1282–1287, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2017.01.012>>.

DE ĞERMENCI, G. D. et al. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1220–1229, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.260>>

DENIZ, F.; AYSUN, R. Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 194–200, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.018>>.

DENIZ, F.; KARABULUT, A. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: Studies on phycoremediation system modeling and design. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 106, p. 101–108, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.05.024>>.

DENIZ, F.; KARAMAN, S.; SAYGIDEGER, S. D. Biosorption of a model basic dye onto *Pinus brutia Ten.*: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. **Desalination**, v. 270, n. 1–3, p. 199–205, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.046>>.

DJILALI, Y. et al. Alkaline treatment of timber sawdust: A straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. 241–249, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.10.013>>.

DO, D. D. **Adsorption analysis: Equilibria and kinetics**. London: Imperial college press, 1998.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. **Environmental Scientific Biotechnology**, v. 12, p. 25–44, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11157-012-9273-z>>.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2324–2332, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.013>>

DURAN, C. et al. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 2136–2147, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/je101204j>>.

EL-LATIF, M. M. A.; IBRAHIM, A. M.; EL-KADY, M. F. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. **Journal of American Science**, v. 6, n. 6, p. 267–283, 2010.

FAUST, S. D.; OSMAN, M. A. **Adsorption processes for water treatment**. [s.l.]: Butterworth, 1987.

FERREIRA, B. C. S. et al. Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops & Products**, v. 65, p. 521–534, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.020>>.

FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents : Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 144–152, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.072>>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>>.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A indústria têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda Palavra**, v. 8, n. 15, p. 153–174, 2015.

GAN, W. et al. Preparation of thiol-functionalized magnetic sawdust composites as an adsorbent to remove heavy metal ions. **RSC Advances**, v. 6, p. 37600–37609, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA02285E>>.

GARG, V. K. et al. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 2, p. 121–124, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00058-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00058-0)>.

GARG, V. K. et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: A timber industry waste. **Dyes and Pigments**, v. 63, n. 3, p. 243–250, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.03.005>>.

GHALY, A. E. et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, n. 1, p. 1–18, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>>.

GISI, S. D. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>>.

GÓMEZ-PASTORA, J.; BRINGAS, E.; ORTIZ, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 187–204, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.119>>.

GORDOBIL, O. et al. Assessment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 155–165, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.048>>.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000100013>>.

GUPTA, V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>>.

GUPTA, V. K. et al. Cellulose : A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>>.

HAMDAOUI, O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 135, p. 264–273, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.062>>.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2–3, p. 574–579, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.054>>.

HILLIG, E.; SCHNEIDER, V. E.; PAVONI, E. T. Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. **Produção**, v. 19, n. 2, p. 292–303, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-65132009000200006>>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)>.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>>.

IBÁ, Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório 2019**. 2019.

ISENMANN, A. F. **Corantes**. 2^a ed. Timóteo. 2013.

JANOŠ, P. et al. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from

waters by sorption on chemically treated wood shavings. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1450–1453, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.069>>.

JORNAL A NOTICIA. **Base de dados**. Florianópolis, 2012.

KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 22–26, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>>.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4676–4697, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>>.

KHALED, A. et al. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 100–110, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.122>>.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 1089–1094, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.101>>.

KLIN, L. M. et al. Simplified determination of lignin content in hard and soft woods via UV-spectrophotometric analysis of biomass dissolved in ionic liquids. **BioResources**, v. 5, n. 3, p. 1366–1383, 2010.

KUMAR, Pankaj et al. Sawdust pyrolysis: Effect of temperature and catalysts. **Fuel**, v. 199, p. 339–345, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.099>>.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 148–159, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.045>>.

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

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 252, 1916.

LI, W. et al. Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. **Desalination**, v. 278, p. 179–185, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.020>>.

LI, X. H.; WU, S. B. Chemical structure and pyrolysis characteristics of the soda-alkali lignin fractions. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 6277–6289, 2014.

LOSEV, V. N. et al. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups. **Hydrometallurgy**, v. 176, n. January, p. 118–128, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>>.

M'HAMDI, A. I. et al. Treatment and physicochemical characterisation of Red Wood sawdust. **Energy Procedia**, v. 95, p. 546–550, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.09.083>>.

MAJUMDER, D. et al. Facet-dependent photodegradation of methylene blue using pristine CeO₂ nanostructures. **ACS Omega**, v. 4, p. 4243–4251, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03298>>.

MANE, V. S.; BABU, P. V. V. Studies on the adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated sawdust. **Desalination**, v. 273, p. 321–329, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.049>>.

MANNA, S. et al. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 346–356, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.008>>.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A química e as cores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1508–1534, 2015.

MASHKOOR, F.; NASAR, A. Polyaniline/Tectona grandis sawdust: A novel composite for efficient decontamination of synthetically polluted water containing crystal violet dye. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 390–401, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.12.008>>.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York. 1993.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin — a biosorbent. **Journal of colloid and interface science**, v. 297, n. 2, p. 489–504, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.023>>.

MOREIRA, E. L.; FAZION, H.; RIBEIRO, E. S. Variação dos teores de extrativos de três espécies florestais. **Biodiversidade**, v. 15, n. 2, p. 163–172, 2016.

MUKOSHA, L. et al. Development of better quality low-cost activated carbon from South African pine tree (*Pinus patula*) sawdust: Characterization and comparative phenol adsorption. **International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 27, n. 7, p. 228–238, 2013.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAUMOV, S. **Hysteresis phenomena in mesoporous materials**. 2009. 95 f. Dissertação (Doctor of Natural Sciences) Universität Leipzig, 2009.

OFOMAJA, A. E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1–3, p. 85–95, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.019>>.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338–344, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132013000200021>>.

PARAJULI, D. et al. Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel. **Reactive & Functional Polymers**, v. 62, p. 129–139, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.11.003>>.

PAVITHRA, K. G. et al. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 1–19, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>>.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2–13, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>>.

POLETTTO, M. Thermal degradation and morphological aspects of four wood species used in lumber industry. **Revista Árvore**, v. 40, n. 5, p. 941–948, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0100-67622016000500018>>.

POLETTTO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR Spectroscopy, and Thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. 1, p. 1–8, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.36991>>.

POOTS, V. J. P.; MCKAY, G.; HEALY, J. J. The removal of acid dye from effluent. **Water Research**, v. 10, p. 1067–1070, 1976. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(76\)90036-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90036-1)>.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>>.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>>.

RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v. 32, n. 18, p. 337–347, 1973. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0006-87051973000100018>>.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 629–641, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.014>>.

RODRIGUES FILHO, G. M. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita**. 224 f. Tese (doutorado) - Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

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

SABNIS, R. W. **Handbook of biological dyes and stains**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

SAHMOUNE, M. N.; YEDDOU, A. R. Potential of sawdust materials for the removal of dyes and heavy metals: examination of isotherms and kinetics. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 50, p. 24019–24034, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1135824>>.

SAHU, O.; SINGH, N. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. [s.l.]: Elsevier, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7>>.

SALAZAR-RABAGO, J. J. et al. Biosorption mechanism of methylene blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 1, p. 32–40, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.serj.2016.11.009>>.

SCHNEIDER, V. E. et al. Gerenciamento ambiental na indústria moveleira – estudo de caso no município de Bento Gonçalves. In: XXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção 2003, Ouro Preto. **Anais eletrônicos...** Ouro Preto: ABEPRO, 2003. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2003_TR1004_1263.pdf>.

SCIBAN, M. et al. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. v. 98, p. 402–409, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.014>>.

SEBEIA, N. et al. *Populus tremula*, *Nerium oleander* and *Pergularia tomentosa* seed fibers as sources of cellulose and lignin for the bio-sorption of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 655–665, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.070>>.

SHARMA, P. et al. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. **Desalination**, v. 259, n. 1–3, p. 249–257, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.044>>.

SHESHMANI, S.; ASHORI, A.; FARHANI, F. Effect of extractives on the performance properties of wood flour-polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, p. 1563–1567, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.34745>>.

SIDIRAS, D. et al. Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 883–896, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.029>>.

SINGH, A. et al. Adsorptive capacity of sawdust for the adsorption of MB dye and designing of two-stage batch adsorber. **Cogent Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 1–16, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/23311843.2015.1075856>>.

SINGH, N. B. et al. Water purification by using adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>>.

SMIČIKLAS, I. D. et al. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology**, v. 18, n. 3, p. 185–194, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00066-0)>.

SOARES, F. C. **Fibras e fibrilas de celulose: processo de isolamento a partir do sisal e avaliação das características dos compósitos com matriz de quitosana**. 2016. 116 f. Tese (doutorado) - Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

SUARDI JÚNIOR, L. M. M. **Avaliação da qualidade da madeira de cinco espécies de Pinus destinadas à produção de celulose**. 2016. 66 f. Dissertação (mestrado) - Ciência Florestal. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2016.

SUGANYA, S. et al. Computation of adsorption parameters for the removal of dye from wastewater by microwave assisted sawdust: Theoretical and experimental analysis. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 45–57, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.014>>.

SUPANCHAIYAMAT, N. et al. Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 570–581, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>>.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divilbenzeno. **Química**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>>.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>.

TIEN, C. **Introduction of Adsorption**. [s.l.]: Elsevier, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/C2018-0-00297-2>>.

TODORCIUC, T.; BULGARIU, L.; POPA, V. I. Adsorption of Cu (II) from aqueous solution on wheat straw lignin: equilibrium and kinetic studies, v. 49, n. 2, p. 439–447, 2015.

TOPRAK, T.; ANIS, P. Textile industry's environmental effects and approaching cleaner production and sustainability, an overview. **Journal of Textile Engineering & Fashion Technology**, v. 2, n. 4, p. 429–442, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.15406/jteft.2017.02.00066>>.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>>.

VARADARAJAN, G.; VENKATACHALAM, P. Sustainable textile dyeing processes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 1, p. 113–122, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10311-015-0533-3>>.

WEBER JR., W. J. Evolution of a technology. **Journal Environmental Engineering**, v. 110, n. 5, p. 899–917, 1984. Disponível em: <[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1984\)110:5\(899\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:5(899))>.

WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research Technology**, v. 4, p. 26–32, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>>.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228–238, 1974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.690200204>>.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment**. Berlin: Walter de Gruyter, 2012.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>>.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5267–5282, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11270-012-1277-3>>.

YANG, Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>>.

ZHANG, R. et al. Competitive adsorption of methylene blue and Cu (II) onto citric acid modified pine sawdust. **Clean - Soil Air Water**, v. 42, n. 9999, p. 1–8, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/clen.201300818>>.

ZHANG, W. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 429–436, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.001>>.

ZHOU, Y. et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 352–365, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>>.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739–762, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>>.

ZOU, W. et al. Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 111–122, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11814-012-0096-y>>.