

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JULIANA MAZZAROLLO

APLICAÇÃO DE SERRAGEM DE *Eucalyptus grandis* DA INDÚSTRIA
MOVELEIRA NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

CAXIAS DO SUL

2020

JULIANA MAZZAROLLO

**APLICAÇÃO DE SERRAGEM DE *Eucalyptus grandis* DA INDÚSTRIA
MOVELEIRA NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química na Universidade de Caxias do Sul.

Orientador Prof. Dr. Marcelo Giovanela

CAXIAS DO SUL

2020

JULIANA MAZZAROLLO

**APLICAÇÃO DE SERRAGEM DE *Eucalyptus grandis* DA INDÚSTRIA
MOVELEIRA NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química na Universidade de Caxias do Sul.

Orientador Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Me. Camila S. Raota – UCS

Profa. Dra. Eliena Jonko – UCS

CAXIAS DO SUL

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Vasco Mazzarollo e Marta Mondadori Mazzarollo, pelos valores e princípios que me ensinaram, por serem meu exemplo de trabalho e simplicidade, e por sempre me incentivarem a ser uma pessoa melhor. A minha irmã Camila Mazzarollo que sempre me apoiou, mesmo quando não entendia os motivos de eu ter que ficar em casa estudando.

Aos meus colegas de curso Vinícius Lago, Gabriela Scopel Lovatel e Caroline Giesler Dornelles que viveram essa etapa da graduação comigo. Vocês foram minha rede de apoio e me ajudaram sem medida.

Ao meu orientador Marcelo Giovanela, por me guiar neste último ano, sempre fazendo com que eu desse o máximo de mim. Você é um exemplo de dedicação e de professor, foi uma honra ser orientada pelo senhor.

A todos os meus professores, por contribuírem, não só tecnicamente, mas também humanamente para a minha formação.

Um agradecimento especial à Jordana Bortoluz, que não mediu esforços para me ajudar. Obrigada por me acompanhar em todas as análises, por me ensinar e esclarecer minhas dúvidas. Guardarei com muito carinho o tempo que passamos juntas. Te admiro muito.

A todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

Os resíduos 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 trabalho, a serragem de *Eucalyptus grandis* proveniente de uma indústria moveleira da Serra Gaúcha foi utilizada como material adsorvente para a remoção do corante azul de metileno (AM) de soluções aquosas sintéticas. A serragem de *Eucalyptus grandis* foi inicialmente caracterizada 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), e determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A influência de parâmetros experimentais na remoção do AM, como tempo de contato, pH inicial do meio e massa de adsorvente, foi igualmente avaliada, assim como o equilíbrio e a cinética do processo de adsorção. Em geral, os resultados de caracterização evidenciaram que a serragem de *Eucalyptus grandis* apresenta vários grupos funcionais oxigenados, além de uma morfologia altamente favorável à adsorção e boa estabilidade térmica. No que se refere ao equilíbrio de adsorção, o modelo de Langmuir foi aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo a capacidade máxima de adsorção (q_m) e a constante de Langmuir (k_L) iguais a 35,08 mg g⁻¹ e 0,56 L mg⁻¹, respectivamente. Os resultados relativos à cinética de adsorção, por sua vez, mostraram que o modelo de pseudossegunda ordem foi aquele que se ajustou de maneira mais adequada aos dados experimentais, sendo que os valores das constantes cinéticas (k_2) variaram de 0,0078 a 0,0044 g mg⁻¹ min⁻¹. Por fim, o conjunto de dados obtidos permitiu concluir que a serragem de *Eucalyptus grandis* reúne muitas das características necessárias para ser utilizada como adsorvente na remoção do corante AM.

Palavras-chave: *Eucalyptus grandis*. Serragem. Azul de Metileno. Adsorção. Isotermas. Cinética.

ABSTRACT

Residues of 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 work, *Eucalyptus grandis* sawdust from a furniture industry of the Serra Gaúcha was used as adsorbent material for the removal of methylene blue (MB) dye from synthetic aqueous solutions. The sawdust was initially characterized by means of Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy with field emission (SEM-FEG), and pH determination at zero charge point (pH_{PCZ}). The influence of experimental parameters in the removal of MB, such as contact time, initial pH of the medium and mass of adsorbent, was also evaluated, as well as the equilibrium and kinetics of the adsorption process. In general, the characterization results showed that the sawdust of *Eucalyptus grandis* has several oxygenated functional groups, a morphology highly favorable to adsorption and good thermal stability. Regarding the adsorption equilibrium, the Langmuir model was the one that best fitted the experimental data, with the maximum adsorption capacity (q_m) and the Langmuir constant (k_L) equal to 35.08 mg g^{-1} and 0.56 L mg^{-1} , respectively. The results for adsorption kinetics, in turn, showed that the pseudo-second order model was the one that best suited the experimental data, with the values of the kinetic constants (k_2) ranging from 0.0078 to $0.0044 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Finally, the set of data obtained allowed us to conclude that the sawdust of *Eucalyptus grandis* present many of the characteristics necessary to be used as an adsorbent in the removal of MB dye from aqueous media.

Keywords: *Eucalyptus grandis*. Sawdust. Methylene blue. Adsorption. Isotherms. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação das fibras têxteis	17
Figura 2 - Estrutura química do corante malva	21
Figura 3 - Molécula de AM	23
Figura 4 - Fenômeno de adsorção.....	27
Figura 5 - Tipos de isothermas de adsorção	29
Figura 6 - Distribuição das principais culturas de florestas plantadas no Rio Grande do Sul.....	35
Figura 7 - Distribuição da área de plantio de eucalipto no Rio Grande do Sul.....	36
Figura 8 - Fluxograma da otimização dos parâmetros experimentais no processo de adsorção do AM pela serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	39
Figura 9 - Espectro de FT-IR da serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	42
Figura 10 - Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada (DTG) da serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	44
Figura 11 - Resultados do pH_{PCZ} da serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	45
Figura 12 - Imagens de MEV-FEG da serragem de <i>Eucalyptus grandis</i> com aumentos de $5.000\times$ (A e B) e de $1.000\times$ (C).....	46
Figura 13 - Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção do corante AM pela serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	47
Figura 14 - Efeito do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante AM pela serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	48
Figura 15 - Efeito da quantidade mássica de serragem de <i>Eucalyptus grandis</i> no processo de adsorção do corante AM.....	50
Figura 16 - Ajuste dos dados experimentais ajustados aos modelos não-lineares das isothermas de Langmuir e Freundlich	51
Figura 17 - Resultados da cinética de adsorção do corante AM pela serragem de <i>Eucalyptus grandis</i> em função da concentração inicial de adsorvato.....	53
Figura 18 - Modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais em diferentes concentrações de AM.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos corantes conforme suas aplicações.....	22
Quadro 2 - Principais propriedades do corante AM na forma tri-hidratada.....	23
Quadro 3 - Vantagens e desvantagens em técnicas de remoção de corantes	25
Quadro 4 - Principais diferenças entre a fisissorção e quimissorção	27
Quadro 5 - Fator de separação e tipos de isothermas	30
Quadro 6 - Principais bandas do espectro de FT-IR da serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção do AM pela serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	51
Tabela 2 - Comparação dos valores de q_m e k_L do modelo de Langmuir na adsorção de AM com outros tipos de serragens	52
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para a adsorção do AM pela serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\%R$	Percentual de remoção
Abs	Absorvância
AM	Azul de metileno
C_0	Concentração inicial de corante
C_e	Concentração de corante no equilíbrio
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
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_F	Constante de Freundlich
k_L	Constante isotérmica 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
$q_{e\ exp}$	Capacidade de adsorção no equilíbrio
$q_{e\ calc}$	Capacidade de adsorção obtida no modelo utilizando o <i>Solver</i>
q_m	Capacidade máxima de adsorção na monocamada
$q_{e\ méd}$	Capacidade de adsorção obtida experimentalmente.
q_t	Capacidade de adsorção no instante t
R^2	Coefficiente de determinação da regressão linear
R_L	Fator de separação relacionado ao modelo isotérmico de Langmuir
t	Tempo
TGA	Análise termogravimétrica
V	Volume de solução

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL	15
3.2. O PROCESSO DE FABRICAÇÃO TÊXTIL	16
3.2.1. Fibras têxteis	16
3.2.2. Beneficiamento têxtil	18
3.2. CORANTES	20
3.3. AZUL DE METILENO	23
3.4. EFLUENTES TÊXTEIS	24
3.5. TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS	24
3.7. PROCESSO DE ADSORÇÃO	26
3.8. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	28
3.8.1. Modelo de Langmuir	30
3.8.2. Modelo de Freundlich	30
3.9. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	31
3.9.1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	32
3.9.2. Modelo cinético de pseudossegunda ordem	32
3.11. MATERIAIS ADSORVENTES	33
3.12. RESÍDUOS DAS INDÚSTRIAS DE BASE FLORESTAL COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES POR ADSORÇÃO	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	36
4.2. COLETA DA SERRAGEM DE <i>Eucalyptus grandis</i>	37
4.3. CARACTERIZAÇÃO DA SERRAGEM DE <i>Eucalyptus grandis</i>	37
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	37

4.3.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	37
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	37
4.3.4	pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ})	38
4.4	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	38
4.5	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	40
4.6	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA SERRAGEM DE <i>Eucalyptus grandis</i>	42
5.1.1	Espectroscopia de infravermelho (FT-IR).....	42
5.1.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	43
5.1.3	pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ})	44
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	45
5.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	46
5.2.1	Influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção	46
5.3.2	Equilíbrio do processo de adsorção	50
5.3.3	Cinética do processo de adsorção	53
6.	CONCLUSÃO	56
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
8.	REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais mais importantes, sendo essencial para todas as formas de vida. Estima-se que 97,5% das águas existentes na Terra sejam salgadas e que dos 2,5% restantes (que são doces), 69% estejam concentradas em geleiras, 30% sejam subterrâneas e 1% encontram-se em rios, lagos e córregos. Por esse motivo, a preservação dos recursos hídricos tem sido motivo de muita preocupação nestas últimas décadas.

Dentre os setores industriais que mais prejudicam as fontes de água doce destaca-se o setor têxtil. Durante o processo de beneficiamento dos tecidos são necessárias grandes quantidades de água para os banhos de tingimento, as quais se tornam efluentes altamente coloridos em virtude da presença de corantes não fixados às fibras. Esses corantes, juntamente com os demais produtos químicos que são utilizados nos processos de tingimento, se não tratados adequadamente afetam diretamente os ecossistemas nos quais serão descartados. Além da poluição visual, esses compostos são responsáveis por uma série de alterações nos ciclos biológicos, afetando diretamente os processos fotossintéticos que ocorrem no ambiente aquático.

As técnicas mais comuns para o tratamento de efluentes têxteis incluem sistemas físico-químicos, tais como precipitação, filtração, ozonização e eletroflotação, aliados a uma etapa biológica de degradação microbiológica. No entanto, tais métodos apresentam algumas limitações, como custo operacional elevado. Assim, a busca por outras técnicas que sejam economicamente viáveis, e ao mesmo tempo ambientalmente corretas, tem se intensificado nos últimos anos.

Nesse contexto, a adsorção parece ser uma técnica bastante promissora quando executada com adsorventes oriundos de fontes renováveis. Materiais biossorventes provenientes de resíduos agroindustriais como casca de arroz, bagaço de uva, casca da maçã, casca de pinhão, fibras de coco e lignina vêm sendo amplamente estudados por vários pesquisadores, no Brasil e no mundo.

Dentre as biomassas utilizadas no tratamento de efluentes têxteis estão os resíduos provenientes das indústrias moveleira e madeireira. A serragem de madeira, por exemplo, é um resíduo gerado em abundância pela indústria moveleira e que nem sempre é reaproveitada ou têm um destino adequado. A utilização desses materiais apresenta-se como uma prática sustentável e promissora, uma vez que além de ser eficiente na

descontaminação de águas, contribui para a redução de resíduos sólidos descartados diretamente na natureza.

Tendo em vista todos esses aspectos, o presente trabalho teve por objetivo utilizar a serragem de *Eucalyptus grandis* como material adsorvente para a remoção do corante azul de metileno (AM) de soluções aquosas sintéticas por meio da técnica de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de adsorção da serragem de *Eucalyptus grandis* na remoção do corante AM, utilizando a técnica de adsorção.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a serragem de *Eucalyptus grandis* por meio de várias técnicas, tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), a e a termogravimetria (TGA), a fim de obter informações acerca de sua morfologia e de sua estrutura, bem como realizar a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- Avaliar a influência de parâmetros experimentais no processo de adsorção, tais como tempo de contato, pH do meio e quantidade mássica de serragem;
- Avaliar o equilíbrio do processo de adsorção por meio das isotermas de Langmuir e Freundlich;
- Avaliar a cinética do processo de adsorção, utilizando os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

A indústria têxtil começou a se desenvolver no Brasil em meados do século XIX. Até 1860, a Bahia foi o principal centro da indústria têxtil no país, devido à grande quantidade de escravos e à cultura algodoeira. A partir de 1880, as fábricas começaram a se espalhar pelas regiões centro-sul em consequência do crescimento econômico e da construção de ferrovias entre Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais. Estima-se que em 1882, atuavam no Brasil, cerca de 50 fábricas produzindo 20 milhões de metros de tecido anualmente (FUJITA; JORENTE, 2015).

No início do século XX, os avanços tecnológicos e o aumento do parque fabril no Brasil, fizeram com que a produção de algodão aumentasse significativamente, suprindo o consumo do mercado interno. O país passou então de importador a exportador de algodão (CURY, 1999).

Em 1914, com a Primeira Guerra Mundial, houve uma desaceleração do setor. As indústrias sobreviveram por manter o consumo interno, já que importações e exportações foram prejudicadas pela guerra. Já na Segunda Guerra Mundial, na década de 1930, houve uma retomada do crescimento das indústrias têxteis. Os países envolvidos na guerra estavam preocupados com a produção de insumos bélicos, fato que favoreceu o Brasil, aumentando sua exportação em 15 vezes. Além disso, o país se tornou o segundo maior produtor têxtil dessa época. Em 1945, após a rendição das tropas alemãs, as indústrias têxteis brasileiras produziam cerca de 1 bilhão de metros de tecidos anualmente (FUJITA; JORENTE, 2015).

Com a chegada dos anos 1950 e com o Plano Nacional de Desenvolvimento, houve um investimento generalizado por parte do governo em várias fábricas que apostaram em tecnologias para o beneficiamento têxtil. As fábricas passaram a produzir artigos diferenciados, investiram em desfiles de moda e publicidade. Entre o fim dos anos 1950 e início dos anos 1960, houve pequenos períodos de recessão no ramo têxtil, devido à obsolescência técnica e problemas organizacionais. Com esse recesso, viu-se a necessidade de investimento em mão de obra qualificada; porém, a solução foi uma integração mais profunda da indústria com a moda, estudando novas tendências e novos processos tecnológicos. A presença da moda como grande referencial de mercado mudou

a perspectiva da indústria, principalmente na promoção de seus produtos (FUJITA; JORENTE, 2015).

Durante a década de 1970, investidores estrangeiros entraram no mercado brasileiro, principalmente na produção de fibras e filamentos sintéticos e artificiais. Já na década de 1980, finalizou-se o ciclo de expansão econômica que foi vivenciado até os anos 1970, por conta das escolhas políticas de protecionismo. As medidas adotadas enfraqueceram o setor têxtil, que ficou tecnologicamente defasado em comparação aos Estados Unidos, Europa e Ásia. Esse período foi conhecido como a década perdida para o Brasil e para a América Latina (KELLER, 2006).

Com a abertura geral da economia em 1990, o Brasil apresentou resultados positivos e gerou novos desafios para as indústrias de todas as áreas. Na indústria têxtil, o impacto dessas decisões foi inicialmente de crise, devido à alta defasagem tecnológica. As pequenas e médias empresas, pouco modernizadas, possuíam poucas chances de sobreviver, enquanto as grandes empresas detinham a maior parte do capital para investir em novas tecnologias (KELLER, 2006).

Atualmente, o Brasil é o quinto maior produtor têxtil do mundo, ficando atrás somente da China, Índia, Estados Unidos e Paquistão. O setor têxtil é o segundo maior empregador da indústria de transformação, representando 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da indústria de transformação (Associação Brasileira de Indústrias Têxteis e de Confecção, 2017). Entretanto, apesar de todos esses dados positivos, o país tem pequena participação no comércio internacional, pois tem sua produção voltada para o mercado interno. A indústria têxtil brasileira vem sendo enfraquecida pelas importações do mercado asiático, que apresenta produtos com baixo custo de produção, devido principalmente à mão de obra barata (Associação Brasileira de Indústrias Têxteis e de Confecção, 2017).

3.2. O PROCESSO DE FABRICAÇÃO TÊXTIL

3.2.1. Fibras têxteis

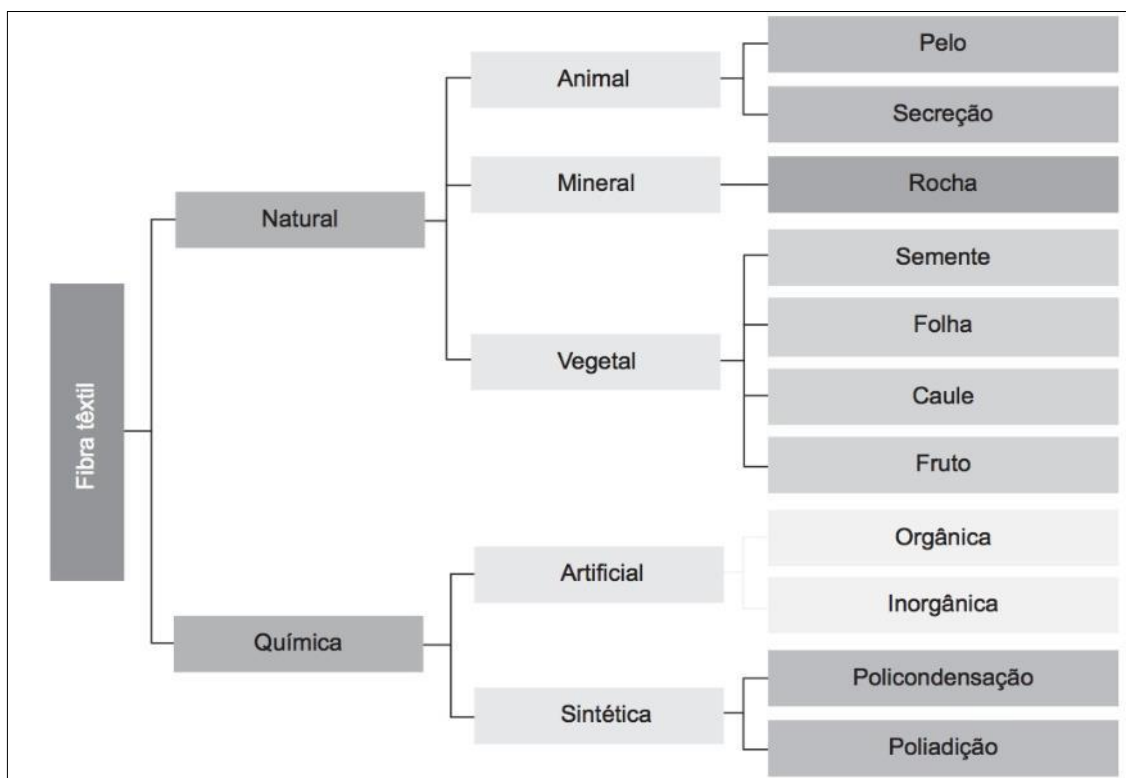
“Fibra têxtil é aquela que pode ser estirada e torcida, transformando-se em um fio, que posteriormente se transformará em tecido e confeccionado” (LOBO, 2014). Além

disso, ela deve possuir características como elasticidade, resistência, e suavidade para compor os tecidos.

As fibras são classificadas como naturais ou químicas. As naturais podem ser de origem vegetal, animal ou mineral. Algodão, linho e juta são exemplos de fibras vegetais, sendo constituídas basicamente por celulose. As fibras animais são compostas por aminoácidos, como a lã de ovelha, o pelo de alpaca, cachemir, e a seda produzida pela lagarta *Bombyx mori*. Já as fibras minerais, como o amianto, são formadas principalmente por silicatos (SALEM, 2010).

As fibras químicas são produzidas pelo homem e têm suas propriedades definidas antes do processamento. São divididas em fibras químicas de polímeros naturais (fibras artificiais), fabricadas a partir de fontes naturais, como a viscose que é obtida a partir da regeneração da celulose, e fibras químicas de polímeros sintéticos (fibras sintéticas) que são desenvolvidas a partir de matérias-primas oriundas da indústria petroquímica. As fibras químicas mais usadas são o poliéster, a poliamida, o acrílico e o elastano (LOBO, 2014). A Figura 1 ilustra a classificação das fibras têxteis.

Figura 1- Classificação das fibras têxteis



Fonte: Lobo (2014)

Cada fibra possui propriedades específicas e, dependendo das características que se quer dar ao tecido, usa-se a fibra apropriada. O algodão, por proporcionar um contato suave do tecido com a pele, é utilizado para tecidos em geral, para roupas íntimas e também externas, roupas de cama, panos e toalhas. A poliamida, mais conhecida por náilon, é a fibra mais resistente entre as fibras químicas e é aplicada em misturas com fibras naturais, pois tem excelente resistência à ruptura e ao amassamento. É bastante utilizada em roupas esportivas por não absorver muita umidade e promover a evaporação do suor. O poliéster pode ser utilizado puro ou misturado com outras fibras, por ser resistente, não perder a qualidade com as lavagens do dia-a-dia e não amassar facilmente (SALEM, 2005).

3.2.2. Beneficiamento têxtil

O beneficiamento têxtil é o conjunto de processos no qual um tecido passa entre a tecelagem e o acabamento, a fim de melhorar as propriedades do mesmo. É considerada uma das tecnologias mais antigas aplicadas pelo homem, já que os primeiros tecidos datam aproximadamente de 5.000 a. C. É dividido em beneficiamento primário, beneficiamento secundário e acabamento (SALEM, 2010).

3.2.2.1. Beneficiamento primário

Trata-se dos processos que antecedem o recebimento da cor, visando à remoção de impurezas e a preparação do tecido para a melhor absorção dos corantes no tingimento.

Além dos óleos de encimagem e da cera natural das fibras, as máquinas que tecem as malhas possuem óleos para lubrificar as agulhas e para diminuir o atrito do fio com o metal. A remoção dos óleos se dá através da purga, uma operação de lavagem na qual o tecido é fervido na presença de tensoativos, a qual é muito importante já que o processo de tingimento ocorre por meio da interação da fibra com a solução de corante (SALEM, 2010).

Segundo Alcantara e Daltin (1996), mercerização é o processo de aplicação de uma solução de hidróxido de sódio sobre o tecido sob tensão. Essa operação tem como finalidade esticar as fibras, dando-lhes maciez, e aumentar a afinidade com os corantes, uma vez que a fibra incha e facilita a penetração.

O alvejamento químico é o processo de branqueamento do tecido. Usam-se produtos como o hipoclorito de sódio (NaClO) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que reagem com a fibra, eliminando a coloração amarelada natural do tecido cru. É necessário quando se deseja um tingimento de cores claras ou branco (SALEM, 2010).

3.2.2.2. Beneficiamento secundário

Consiste nos processos que dão cores aos tecidos. Podem ser por estamparia ou por tingimento.

A estamparia é uma das áreas técnicas mais exigentes da indústria têxtil. É responsável pela decoração de tecidos com pigmentos (insolúveis em água), geralmente com figuras padronizadas que se repetem seguidas vezes pelo tecido. A estampa é aplicada através de uma “pasta de estampagem”, que é absorvida pela superfície do tecido, sem se espalhar pelo interior do tecido e as demais áreas (BELTRAME, 2000).

O processo de tingimento é composto por três etapas cruciais: a montagem, a fixação e o tratamento final. Na montagem, o corante migra do banho para a superfície da fibra e pode ocorrer de duas formas: por esgotamento ou por impregnação. No esgotamento, o tecido fica em contato com o banho de tingimento até o corante interagir com as fibras. Para diminuir o tempo da operação são adicionados tensoativos, a fim de baixar a tensão superficial do banho e facilitar as reações entre o corante e a fibra. Por impregnação, o tecido passa por um banho de corantes e em seguida é prensado, forçando o contato do tecido com o corante. Para finalizar, é enrolado e umectado homogeneamente com o objetivo de não deixar manchas no tecido (SALEM, 2010).

A fixação é a etapa mais importante do tingimento, pois é nela que o corante reage com o tecido, tornando-se insolúvel. Segundo Guaratini e Zanoni (1999), a fixação pode acontecer por meio de quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes. No entanto, ela pode acontecer também por meio do fechamento da fibra que estava dilatada.

Por fim, o tratamento final é a lavagem em um banho com detergentes para eliminar o corante não fixado às fibras. É necessário para que quando o tecido seja umedecido novamente, como na lavagem de roupas, ele não se desprenda manchando as demais (SALEM, 2005).

3.2.2.3. Acabamento

Acabamento têxtil é o conjunto de operações processadas sobre o tecido tinto para melhorar o aspecto, toque e propriedades de uso, e agregar valor ao produto final. Podem ser químicos (aplicação de amaciantes, impermeabilização, repelência à água, acabamento para melhoria de resistência), ou físicos (termofixação e calandragem) (SALEM, 2005).

Dentre as etapas do beneficiamento têxtil, o processo de tingimento causa grande impacto ambiental, devido à quantidade de água necessária para os banhos, como também pela difícil degradação dos corantes que permanecem na água.

3.2. CORANTES

Os corantes são utilizados pelo homem desde o início da humanidade. Na Pré-História, os povos pintavam as paredes das cavernas contando fatos do seu dia-a-dia com tintas obtidas a partir de folhas e raízes. Roupas coloridas por muito tempo foram sinônimas de poder. No antigo Egito, por volta de 4.000 a. C., corantes eram usados para tingir tecidos dos sacerdotes. No início do Império Romano, só reis e padres tinham o direito de usar tecidos tingidos de roxo (PEREIRA; ALVES, 2012).

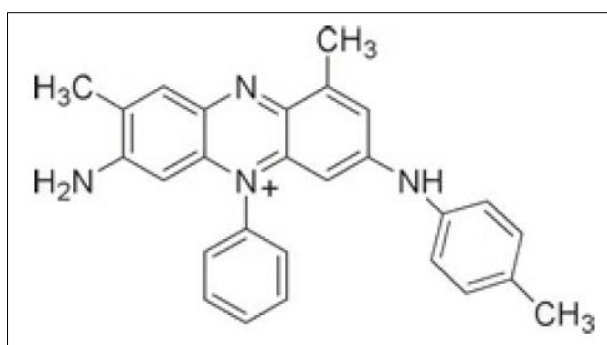
Os corantes eram extraídos de fontes naturais, como insetos e plantas. O índigo, de cor azul, era extraído de uma planta nativa da Ásia (*Indigofera tinctoria*). O indigoide púrpura real, um tom de azul, era obtido a partir da secreção da glândula de um molusco de água salgada. Entre os tons de vermelho, obtinham-se corantes a partir do esmagamento do inseto cochonilha (*Dactylopius coccus*) e das raízes da garança, uma trepadeira oriunda da África (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Na Idade Média, entre os séculos XIII e XIV, houve um progresso significativo na fabricação de corantes na região norte da Itália. Comerciantes de Gênova e Veneza disputavam a venda do alúmen, corante mais importante para os tintureiros da época. Em 1548, a primeira edição de um livro com técnicas e receitas de corantes para tintureiros profissionais foi publicado (ISENMANN, 2014).

O primeiro corante sintetizado pelo homem foi o ácido pícrico, em 1771. Foi utilizado para colorir de amarelo lã e seda. Possuía propriedades explosivas e era de difícil obtenção; por esse motivo, não teve aplicações por muito tempo. Em 1856, o jovem estudante de química William Henry Perkin tentava sintetizar quinina, um medicamento

contra a malária, e acidentalmente produziu o malva ou mauveína (Figura 2), corante de cor púrpura que quando aplicada à seda apresentava uma cor viva e resistente à luz do sol e a lavagens (LE COUTEUR; BURRESON, 2006). Uma vez que a Inglaterra vivia a Revolução Industrial nessa época, a descoberta transformou a indústria química e Perkin patenteou o corante, abriu uma pequena fábrica e trabalhou por 15 anos na fabricação do malva até vendê-la e se aposentar (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Figura 2 - Estrutura química do corante malva



Fonte: Le Coureur e Burreson (2006)

Apesar de o primeiro corante sintético ter sido criado na Grã-Bretanha, o desenvolvimento dessa indústria se deu na Alemanha, devido à parceria entre universidades e fábricas. Acadêmicos e químicos industriais trabalhavam em equipe, pois era necessário o conhecimento das etapas envolvidas nas sínteses desses compostos químicos. Na virada do século XX, três companhias alemãs, Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF), Hoechst e Bayer and Company eram responsáveis pela metade da produção mundial de corantes sintéticos (LE COUTEUR; BURRESON, 2006). A Alemanha manteve-se líder na produção de corantes até a Segunda Guerra Mundial (GUARATINI; ZANONI, 1999).

O Brasil foi fonte de corantes naturais desde o seu descobrimento. O pau-brasil, árvore que deu nome ao país, foi fortemente explorado e levado à Europa pelos navegadores. No século XX, o país também foi uma das principais fontes de índigo. Apesar disso, foi depois da Primeira Guerra Mundial que o primeiro corante sintético brasileiro foi fabricado e atualmente supre 60% da sua demanda (GUARATINI; ZANONI, 1999).

No ano de 2016 já eram produzidos em larga escala cerca de 34.500 corantes e pigmentos para diversos segmentos, sendo 70.000 toneladas consumidas no mundo e 26.500 toneladas consumidas no Brasil (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Um dos segmentos que mais consome corantes é a indústria têxtil. Os corantes utilizados nesse segmento são compostos orgânicos caracterizados por duas partes principais: o cromóforo, responsável pela cor; e o grupo funcional, que se liga à fibra. Para cada tipo de substrato existe um tipo de corante específico, com uma estrutura e métodos de fixação diferentes (BELTRAME, 2000) (Quadro 1).

Quadro 1 - Classificação dos corantes conforme suas aplicações

Classe do corante	Modo de aplicação
Ácidos	Deve ser aplicado à fibra em solução ácida. São utilizados em fibras proteicas, como lã e seda e também em poliamida
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.
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 de corante pode ser considerado um benefício para a indústria.
Reativos	Reagem em meio alcalino formando ligações covalentes com o grupo hidroxila das fibras, principalmente as celulósicas como o algodão. É uma das classes mais importantes de corantes para fibras celulósicas por apresentar ótima solidez.
À cuba	É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos. São praticamente insolúveis em água; no entanto, durante o processo de tintura, eles são, em meio alcalino, transformados em um composto solúvel. Posteriormente, o corante é regenerado e, sobre a fibra, retorna a sua forma original. Apresentam boa solidez e são empregados para tingir fibras celulósicas.

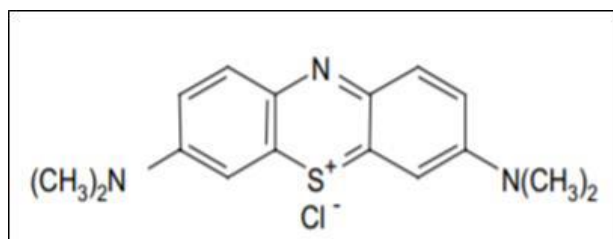
Fonte: Adaptado de Guaratini; Zanoni (1999) e Salem (2010)

3.3. AZUL DE METILENO

O azul de metileno (AM) (Figura 3) foi sintetizado pela primeira vez em 1876 por Heinrich Caro, químico de corantes da BASF. Possui aplicações em diversos segmentos, como no tingimento de fibras de origem animal, como lã e seda, e também de fibras celulósicas, como algodão, madeira e papel (SUGANYA et al, 2017). Na área médica é utilizado no tratamento de doenças como Alzheimer, remédios antidepressivos e contra a malária. Em laboratórios químicos é aplicado como indicador redox, em análises quantitativas de sulfetos e na detecção de detergentes aniônicos em águas (ISENMANN, 2014).

O AM é um composto aromático e heterocíclico, devido à presença de um átomo de nitrogênio, um de enxofre e dois grupos metila, do grupo das fenotiazinas. Pertence à classe dos corantes básicos, também conhecidos como catiônicos. Apresenta coloração verde-escuro, porém quando em solução aquosa a tonalidade muda para azul brilhante (SALLEH et al., 2011).

Figura 3 - Molécula de AM



Fonte: Ferreira-Leitão; Carvalho; Bon (2006)

Dentre as diversas formas de AM disponíveis a mais comum é a forma tri-hidratada. As principais propriedades físicas dessa molécula encontram-se sumarizadas no Quadro 2 (SABNIS, 2010).

Quadro 2 - Principais propriedades do corante AM na forma tri-hidratada

Propriedade	AM tri-hidratado
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$
Massa molar	$373,90 \text{ g mol}^{-1}$
Máximo de absorção na região do visível	664 nm
Solubilidade	Solúvel em água, etanol e em triclorometano
Ponto de fusão	$190 \text{ }^\circ\text{C}$

Fonte: adaptado de Sabnis (2010)

Apesar de o AM não ser considerado tóxico, exposições prolongadas ao corante acarretam em danos à saúde a longo prazo, podendo ocorrer sintomas como aumento dos batimentos cardíacos, vômitos, icterícia, gastrite e necrose em tecidos humanos (SALLEH et al., 2011).

Quando descartado em rios, mesmo em pequenas quantidades, o AM prejudica a permeabilidade da luz solar, restringindo atividades biológicas e fotoquímicas das espécies aquáticas. Por esse motivo, o tratamento de efluentes contendo esse corante é de extrema importância (SUGANYA et al., 2017).

3.4. EFLUENTES TÊXTEIS

O processo de tingimento das indústrias têxteis causa grande impacto ambiental, devido à quantidade de água necessária para os banhos, como também pela difícil degradação dos corantes que permanecem na água. O efluente têxtil vem sendo considerado o mais poluente entre os setores industriais, em termos de volume e composição (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). Para a produção de uma tonelada de tecidos são necessários de 270 a 300 toneladas de água (BELTRAME, 2000). O consumo total de corantes nesse segmento da indústria é superior a 10.000 toneladas/ano e aproximadamente 100 toneladas/ano são despejados em rios (YAGUB et al., 2014).

O processo de beneficiamento do tecido conta com etapas de mercerização, alveamento químico, tingimento, termofixação e aplicação de amaciantes e impermeabilizantes. Essas etapas adicionam ao efluente não só corantes, que são consideradas as substâncias mais problemáticas, devido a sua baixa degradabilidade e alta solubilidade, mas também álcalis, solventes, surfactantes e alguns resíduos sólidos. Devido a essa diversificação de poluentes, o tratamento de efluentes têxteis torna-se complexo e exige um alto custo das empresas (BELTRAME, 2000).

3.5. TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

Atualmente há diversos tratamentos biológicos, químicos e físicos que podem ser aplicados no tratamento de efluentes têxteis, tais como adsorção, precipitação, degradação química. Para encontrar o tratamento ideal é fundamental levar em conta custos operacionais, espaço disponível para a construção e instalações de equipamentos

da estação de tratamento, eficiência, bem como as variáveis de processo (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ 2010).

O Quadro 3 apresenta as vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de remoção de corantes.

Quadro 3 - Vantagens e desvantagens em técnicas de remoção de corantes

Método	Vantagens	Desvantagens
<i>Tratamentos químicos</i>		
Processos oxidativos	Aplicação simples	Agente (H ₂ O) ₂ 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
Ozonização	Ozônio pode ser aplicado na sua forma gasosa, sem o aumento de volume de efluente ou de lodo	Tempo de meia-vida curto (20 min)
Fotoquímico	Sem produção de lodo e odores desagradáveis reduzidos	Formação de subprodutos
<i>Tratamentos químicos</i>		
Eletroquímico	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	Liberação de aminas aromáticas
<i>Tratamentos microbiológicos</i>		
Descolorização por fungos <i>white-rot</i>	Fungos <i>white-rot</i> são capazes de degradar corantes através de enzimas	A produção de enzimas não tem se mostrado inteiramente confiável
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 realizar ligações 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
<i>Tratamentos físicos</i>		
Adsorção com carvão ativado	Boa remoção de vasta variedade de corantes	Bastante caro

(Continua)

(Conclusão)

Filtração por membranas	Remove todas as classes de corantes	Produção concentrada de lodo
Troca iônica	Regeneração: sem perdas de adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Coagulação/floculação	Economicamente viável	Grande quantidade de lodo produzida
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer grande quantidade de oxigênio dissolvido

Fonte: adaptado de Salleh et al. (2011)

De acordo com Lima et al. (2008), a adsorção apresenta boa eficiência no tratamento de efluentes têxteis porque as partículas de corante se aderem ao adsorvente, diminuindo o volume do mesmo. Além disso, após o processo de adsorção, o adsorvente pode ser regenerado ou armazenado, sem contaminar o meio ambiente.

3.7. PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. O componente que fica retido na parte sólida é denominado de adsorvato, e o sólido que mantém o adsorvato na sua superfície é denominado de adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2014).

A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre principalmente nas paredes desses poros ou em locais específicos na partícula. Como os poros geralmente são muito pequenos, a área da superfície interna deve ser de magnitude maior que a área externa (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2014). A Figura 4 ilustra o fenômeno de adsorção.

Figura 4 - Fenômeno de adsorção



Fonte: adaptado de Ribas (2016)

O fenômeno da adsorção pode ocorrer quimicamente (quimissorção) ou fisicamente (fisissorção). Na quimissorção, a interação adsorvente-adsorvato é mais forte por ser formada por ligações iônicas ou covalentes, o que dificulta a reversão do processo. Esse tipo de adsorção é altamente específico e só ocorre em sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato.

Já a fisissorção ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorvato, sendo não localizada. As ligações entre as moléculas acontecem por meio de forças de van der Waals, que são relativamente fracas e facilitam a reversão do processo (NASCIMENTO et al., 2014). O Quadro 4 mostra as principais diferenças entre esses dois tipos de adsorção.

Quadro 4 - Principais diferenças entre a fisissorção e quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção de 2-6 kcal/mol	Calor de adsorção de 10-200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção

(Continua)

(Conclusão)

Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Adaptado de Teixeira; Coutinho; Gomes, (2001).

De acordo com Noroozi e Sorial (2013), o processo de adsorção ocorre em quatro etapas:

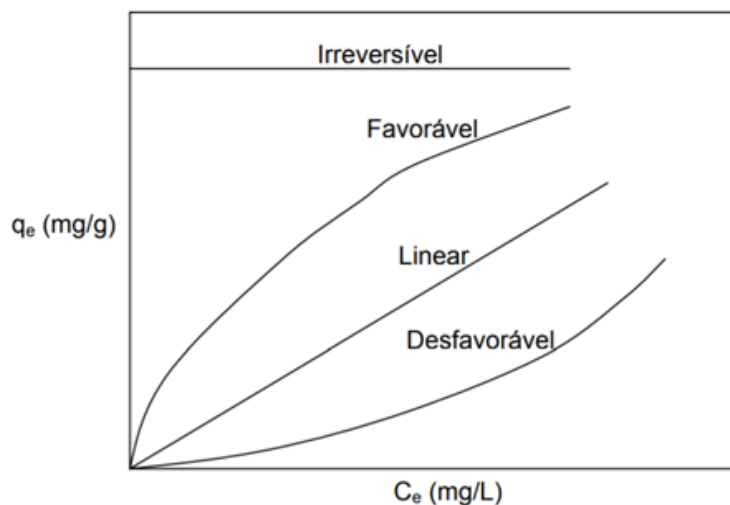
- Difusão do soluto através da solução;
- Difusão na camada-limite do filme;
- Difusão da superfície para o interior do poro;
- Adsorção.

Os principais fatores que influenciam o processo de adsorção incluem o tamanho da área superficial do adsorvente, a presença de grupos funcionais específicos e a quantidade de poros existentes nas partículas adsorventes. Além disso, tempo de contato, concentração inicial de adsorvato, pH do meio, velocidade de agitação, temperatura e quantidade mássica de adsorvente também são parâmetros importantes para a avaliação do fenômeno ocorrido na interface das fases (GADD, 2009).

3.8. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção acontece até certa quantidade de adsorvente interagir com o adsorvato. Quando o sistema alcançou essa etapa de equilíbrio, é possível estabelecer a capacidade de adsorção do adsorvente pode ser determinada. A relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvida no adsorvente e a concentração de adsorvato que permaneceu na solução pode ser representada por meio de isotermas de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Isotermas de adsorção são obtidas a partir de dados experimentais de um sistema sólido-líquido (NOROOZI; SORIAL, 2013). Os gráficos obtidos podem apresentar diversas formas, conforme ilustra a Figura 5, na qual C_e é a concentração no equilíbrio (em mg g^{-1}) e q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (em mg L^{-1}).

Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: adaptado de McCabe; Smith; Harriott (2014)

As isotermas de adsorção são extremamente importantes em estudos de adsorção para entender o mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorvato (WEBER; CHAKRAVORTI, 1974).

As principais características associadas às isotermas da Figura 5 são:

- Isoterma linear: indica que a massa de adsorvato fixada por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- Isoterma favorável: aponta que a massa do adsorvato fixada por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- Isoterma irreversível: informa que a massa de adsorvato fixada por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- Isoterma desfavorável: revela que a massa de adsorvato fixada por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Vários modelos isotérmicos são apresentados na literatura; entretanto, Yagub et al. (2014) salientam que os modelos mais utilizados no contexto da adsorção envolvendo corantes da indústria têxtil são os de Langmuir e Freundlich.

3.8.1. Modelo de Langmuir

A adsorção ocorre em um adsorvente de superfície homogênea, onde todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes, e acomodam apenas um íon ou molécula por sítio de adsorção. Não há interação entre moléculas adsorvidas, ocorrendo apenas a formação de uma única camada de adsorção (SUZUKI, 1990). A equação apresentada por Langmuir encontra-se descrita na Equação 1 (NASCIMENTO et al., 2014):

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

onde C_e descreve a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e exprime a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica que equivale a uma monocamada (mg g^{-1}), e k_L é a constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1}).

Uma constante adimensional, conhecida como fator de separação (R_L), é utilizada para verificar se o processo de adsorção é favorável ou não, conforme mostra o Quadro 5. Ela pode ser estimada, a partir da Equação 2 (ERDOGAN et al., 2005):

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

onde k_L é a constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1}) e C_o é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1}).

Quadro 5 - Fator de separação e tipos de isotermas

Classificação	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: adaptado de ERDOGAN et al., (2005)

3.8.2. Modelo de Freundlich

A adsorção ocorre em um adsorvente de superfície heterogênea e mais de um sítio de ligação irá interagir com o adsorvato. O processo de adsorção é ilimitado, ou seja, não

prevê a saturação do adsorvente, ocorrendo assim a formação de múltiplas camadas de adsorvato. A equação do modelo de Freundlich encontra-se descrita na Equação 3 (FEBRIANTO et al., 2009):

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

onde k_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e n estão relacionadas à capacidade e à intensidade de adsorção, respectivamente, e são constantes dependentes da temperatura. A constante de Freundlich (k_F) descreve a capacidade de adsorção, indicando que quanto maior o seu valor, maior foi a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O fator empírico $1/n$ indica a intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. O processo de adsorção é considerado favorável quando os valores de $1/n$ estão entre 0,1 a 1,0. (FEBRIANTO, et al., 2009).

3.9. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de um processo de adsorção refere-se à taxa de soluto que é removida do sistema. Ela acontece através da transferência de massa dos componentes contidos na fase fluida para o interior da partícula do adsorvente. Alguns fatores interferem nesse processo, tais como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014).

A cinética de adsorção pode ser controlada por diferentes etapas do processo (NASCIMENTO et al., 2014):

a) transferência de massa externa – transferência de moléculas da solução para a superfície externa do adsorvente. A concentração e agitação da solução podem interferir nessa etapa, portanto um aumento da concentração da solução pode acelerar a difusão da solução para a superfície do adsorvente;

b) difusão nos poros – é causada pela difusão de moléculas da solução para o interior dos poros. É influenciada pela natureza das moléculas da fase fluida; e

c) difusão na superfície – difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros.

Apesar de existirem vários modelos cinéticos para avaliar o mecanismo controlador do processo de adsorção, os principais modelos cinéticos são baseados no processo como um todo, sem considerar as etapas da reação (QIU et al., 2009).

3.9.1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

Em 1898, Lagergren apresentou uma equação empírica a fim de descrever o processo cinético de adsorção em um sistema sólido-líquido. Testando a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão vegetal, Lagergren criou a equação de pseudoprimeira ordem, a qual acredita-se ser o modelo mais antigo referente à cinética de processos de adsorção (QIU et al., 2009).

Esse modelo se ajusta bem a processos nos quais são utilizadas soluções muito diluídas, quando a equação de Henry pode representar a isoterma de adsorção no equilíbrio (QIU et al., 2009). O modelo cinético de pseudoprimeira ordem pode ser representado pela forma diferencial ou pela forma integral, conforme as Equações 4 e 5, respectivamente (FEBRIANTO et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

$$q_t = q_e[1 - e^{-(k_1 t)}] \quad (5)$$

onde q_e descreve a quantidade de adsorvato retida por grama do adsorvente no equilíbrio e q_t descreve a quantidade de adsorvato retida por grama do adsorvente no tempo, ambas expressas em mg g^{-1} ; e k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (em min^{-1}).

3.9.2. Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem é associado à situação em que mais de uma etapa controla a cinética total do processo de adsorção (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009). A forma diferencial para esse modelo, que está representada na Equação 6 (FEBRIANTO et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

onde k_2 é a constante cinética de pseudossegunda ordem (em $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

A Equação 6 também pode ser expressa na forma integral, segundo a Equação 7:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

3.11. MATERIAIS ADSORVENTES

Para que um material seja considerado um bom adsorvente é fundamental que ele disponha de propriedades como alta seletividade e alta capacidade de adsorção. Além disso, baixo custo e boa disponibilidade são características importantes para um adsorvente ser implementado em tratamentos de efluentes. No entanto, até o presente momento, não existe um único adsorvente capaz de satisfazer todas essas condições (CRINI; BADOT, 2008). Todavia, Smith, Van Ness e Bardott, (2007) ressaltam que para ser útil como adsorvente, além da afinidade pelo adsorvato, o sólido deve possuir uma vasta área superficial por unidade de massa até $1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isso só pode ser alcançado com materiais que apresentem poros tão pequenos como uma fração de nanômetro.

Guaratini e Zanoni (1999) salientam que os materiais adsorventes comumente empregados em adsorção são o carvão ativado, a sílica-gel, a bauxita e as resinas de troca iônica. Atualmente, o carvão ativado é o mais utilizado para remover substâncias indesejáveis da água, visto que a sua capacidade de adsorção é a maior dentre os demais materiais adsorventes conhecidos (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005). Esse material, em particular, geralmente possui uma estrutura muito porosa e com uma grande área de superficial, que pode variar de 600 a $2.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010). Apesar de o carvão ativado apresentar uma série de vantagens, a sua difícil recuperação e reutilização, além de seu alto custo, representam um sério problema (RAFATULLAH et al., 2010).

Em função disso, nas últimas décadas, o interesse por adsorventes residuais 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.

Dentre os principais resíduos de origem vegetal, a serragem de madeira 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.

3.12. RESÍDUOS DAS INDÚSTRIAS DE BASE FLORESTAL COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES POR ADSORÇÃO

A serragem da madeira é um material promissor para o tratamento de efluentes contendo corantes, devido à sua estrutura química apresentar uma ampla variedade de grupos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção (SALAZAR et al., 2017). Além disso, o resíduo de madeira é um material relativamente abundante e de baixo custo, o que torna sua aplicação em tratamento de efluentes uma alternativa atrativa para as indústrias (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010). Bortoluz et al. (2020) aplicaram lignina extraída da serragem de *Pinus elliottii* para a remoção do corante AM e encontraram resultados satisfatórios. Além disso, Zhang et al. (2015) avaliaram a remoção do corante AM pela serragem de pinheiro e também consideraram eficaz o comportamento da serragem como material adsorvente.

Vagueti (2009) ressalta que a aplicação desse subproduto no tratamento de efluentes pode contribuir simultaneamente para a redução de dois problemas ambientais frequentes enfrentados pelo setor: a destinação dos resíduos e a redução de custos para o tratamento de efluentes.

O setor moveleiro destaca-se entre os diferentes segmentos da economia gaúcha. O Rio Grande do Sul vem a cada ano se firmando como o maior exportador de móveis do país. No ano de 2017, o Estado liderava a produção moveleira no país, representando 13,3% das empresas brasileiras (MOVERGS, 2017).

A indústria moveleira é caracterizada como uma das principais colaboradoras na geração de resíduos sólidos. Em um levantamento da quantidade mensal estimada de resíduos de madeira gerados no polo-moveleiro do Rio Grande do Sul, Hilling, Scheneider e Pavoni (2009) constataram que, em 94 empresas visitadas, são produzidas aproximadamente 1.381 toneladas de resíduos de madeira.

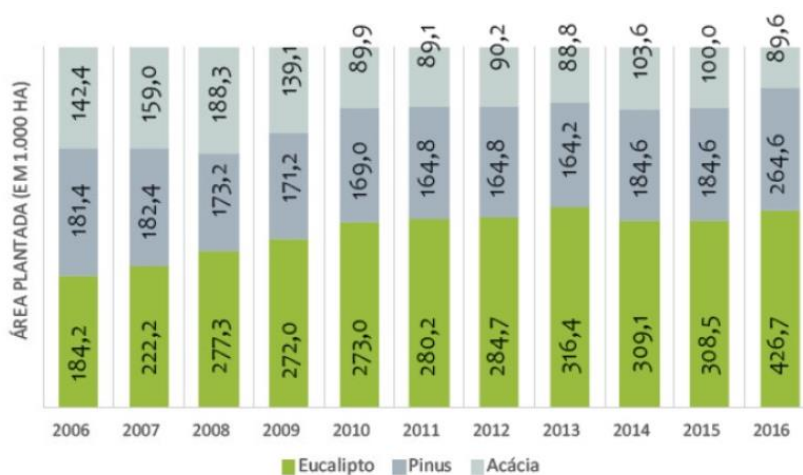
De acordo com suas características morfológicas, Cassilha et al. (2004) classificam os resíduos desse setor como:

- cavaco – partícula com dimensões máximas de 50 mm × 20 mm, em geral proveniente do uso de picadores;
- maravalha – resíduo com mais de 2,5 mm;
- serragem – partículas de madeira oriundas do uso de serras, com dimensões entre 0,5 mm a 2,5 mm;
- pó – resíduos menores que 0,5 mm.

Além disso, Schneider et al. (2003) mostraram que frequentemente os processos utilizados para a eliminação desses resíduos são ambientalmente incorretos. Em um estudo de caso, realizado na cidade de Bento Gonçalves (RS), verificou-se que cerca de 53% dos resíduos de madeira são vendidos para aviários ou possuem destinação desconhecida; 25% tem algum tipo de reaproveitamento, frequentemente ligado à geração de energia; 16% são queimados sem finalidade alguma; e 4% são doados ou dispostos em aterros sanitários. Nesse sentido, Brito e Cunha (2009) 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.

Em relação às florestas plantadas no Rio Grande do Sul, constata-se um crescimento na área plantada de florestas de eucalipto, conforme ilustra a Figura 6.

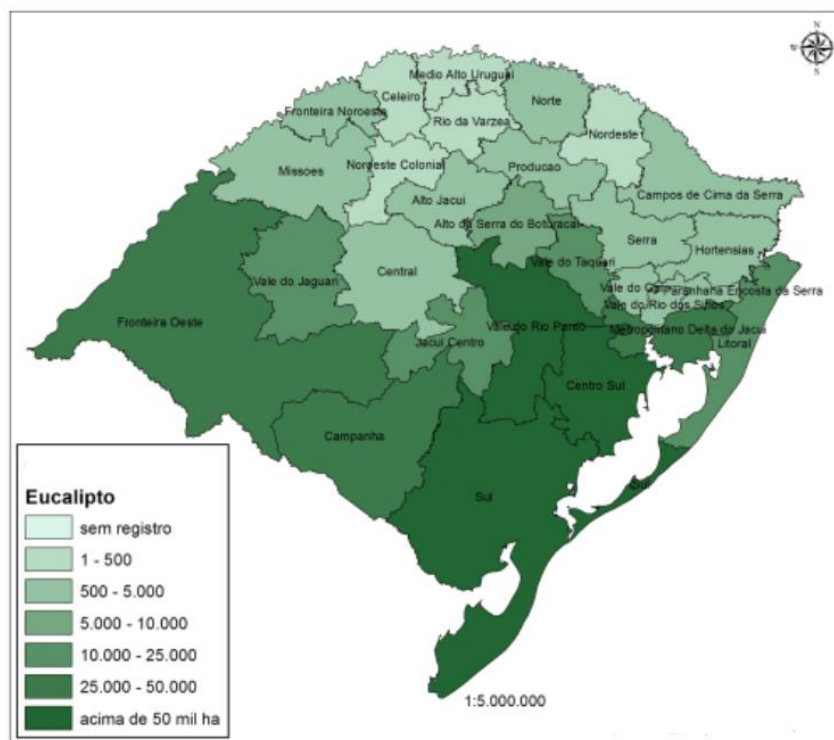
Figura 6 - Distribuição das principais culturas de florestas plantadas no Rio Grande do Sul



Fonte: AGEFLOR (2017)

Atualmente, o gênero eucalipto é a principal cultura florestal, com 54% ou 308.500 ha da área plantada com florestas comerciais no estado do Rio Grande do Sul (AGEFLOR, 2017). A distribuição da área de plantio com eucalipto está representada na Figura 7.

Figura 7 - Distribuição da área de plantio de eucalipto no Rio Grande do Sul



Fonte: AGEFLOR (2017)

Considerando que a quantidade de resíduos dessa natureza gerada no Estado do Rio Grande do Sul é relativamente abundante, optou-se por utilizar a serragem de *Eucalyptus grandis* como material adsorvente para a realização desse trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

O corante AM ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, *Color Index* 52015) utilizado nos ensaios foi da marca Vetec Química Fina. Os reagentes químicos utilizados são de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação.

A água deionizada utilizada no preparo das soluções foi obtida a partir de um sistema de ultrapurificação Direct-Q 3 UV da Millipore.

4.2. COLETA DA SERRAGEM DE *Eucalyptus grandis*

As amostras de serragem de *Eucalyptus grandis* (cerca de 1,0 kg) foram coletadas na Madeireira Peretto Materiais de Construção, situada no município de Caxias do Sul (RS), e são provenientes do corte de toras de madeira sem qualquer tipo de tratamento prévio.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA SERRAGEM DE *Eucalyptus grandis*

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

Os principais grupos funcionais presentes na estrutura química da serragem de *Eucalyptus grandis* foram identificados pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O espectro foi registrado em um espectrofotômetro NICOLET iS10, localizado no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, com uma resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando KBr como suporte (grau espectroscópico).

4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da serragem de *Eucalyptus grandis* foi avaliada em um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50 no Laboratório de Polímeros da UCS. Sob atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} , a amostra de aproximadamente 10 mg foi analisada em um porta-amostra de platina aquecido de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

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

A morfologia da serragem de *Eucalyptus grandis* foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Antes de ser

analisada, a amostra foi previamente recoberta com uma fina camada de ouro, em uma metalizadora DENTON VACUUM modelo DESK V durante 3 min. As imagens foram obtidas em um microscópico eletrônico TESCAN MIRA3, operando com um feixe de elétrons de 20 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia da UCS.

4.3.4. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Cerca de 100 mg de serragem de *Eucalyptus grandis* foram pesados em uma balança SARTORIUS TE214S e adicionados a Erlenmeyers 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 com a adição de soluções de HNO₃ ou KOH, ambos na concentração de 0,10 mol L⁻¹.

As suspensões permaneceram em uma incubadora shaker refrigerada de bancada NT-715 de 22 provas, da marca Nova Técnica, durante 24 h sob agitação constante, a uma velocidade de 150 rpm e à temperatura controlada de 25 °C. Ao término desse procedimento, as amostras foram filtradas e o pH do sobrenadante foi medido. Os valores de pH inicial e pH final foram obtidos com o auxílio de um pHmetro DIGIMED DM-20.

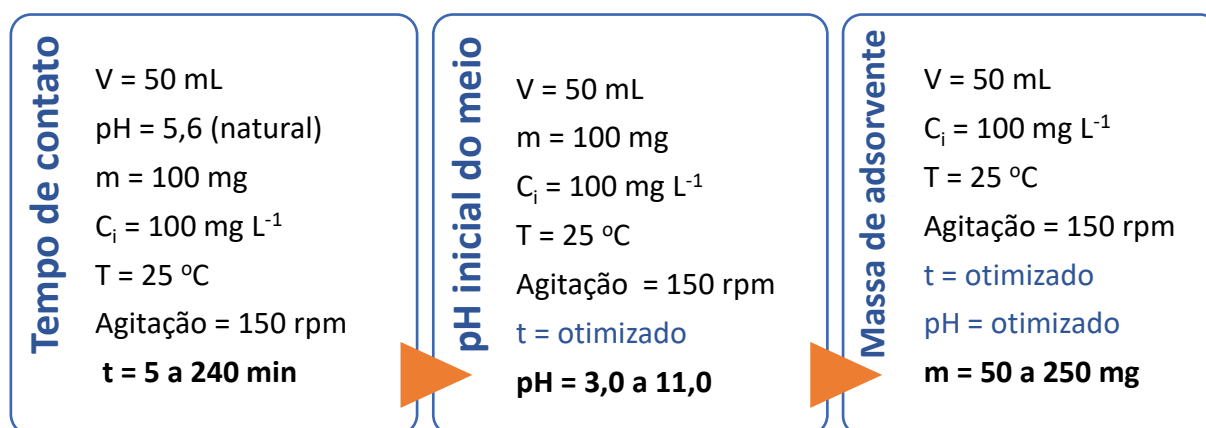
Para a determinação do pH_{PCZ}, foi feita a média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final (DEOLIN et al., 2013).

4.4. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A avaliação da influência de parâmetros experimentais foi estudada com o objetivo de verificar as condições mais adequadas para o processo de remoção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*. Para tanto, foram investigados os seguintes parâmetros: tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, pH inicial do meio e quantidade mássica de adsorvente.

O fluxograma da Figura 8 apresenta, de forma simplificada, as etapas realizadas para a verificação da influência de cada um dos parâmetros mencionados acima. Para a determinação do tempo de contato foram utilizados 50 mL de solução de AM com concentração igual a 100 mg L⁻¹, 100 mg de adsorvente, pH = 5,6 (que é o pH natural dessa solução de corante), velocidade de agitação de 150 rpm, e temperatura de 25 °C. Para acompanhar o processo durante todo o período de ensaio, realizou-se a coleta de alíquotas nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180 e 240 min.

Figura 8 - Fluxograma da otimização dos parâmetros experimentais no processo de adsorção do AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*



Fonte: a autora (2020)

De maneira análoga ao experimento do tempo de contato, na avaliação da influência do pH inicial do meio também 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 e temperatura de 25 °C. Nessa etapa, o tempo de contato empregado foi aquele definido no primeiro experimento. Para determinar o pH inicial mais adequado para o processo, foram testados valores de pH que compreenderam uma faixa entre 3,0 e 10,0. Antes do início do experimento, as soluções de corante foram ajustadas com o auxílio das soluções de HCl e NaOH, ambas com concentração igual a 0,10 mol L⁻¹.

De maneira análoga aos ensaios anteriores, o experimento de otimização da quantidade mássica de adsorvente foi realizado utilizando-se 50 mL de solução de AM com concentração igual a 100 mg L⁻¹, velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de 25 °C. O tempo de contato e o pH foram aqueles definidos nos dois primeiros experimentos. Além disso, nesse ensaio, foram testadas quantidades de massa de serragem iguais a 50, 100, 150, 200 e 250 mg.

Ao término de cada um desses experimentos, que foram realizados em duplicata, as amostras passaram por um processo de filtração simples, a fim de separar o material adsorvente e possíveis resíduos da solução de AM. As concentrações das soluções de corante foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível em um espectrofotômetro Termo Spectronic modelo Genesys 10 UV, com o auxílio de uma curva de calibração externa ($R^2 = 0,9984$) que foi construída com base na

absorvância das soluções em 664 nm (comprimento de onda de máxima absorção do AM), no intervalo de concentrações de 1,0 a 5,0 mg L⁻¹.

A influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção foi avaliada por meio dos valores de capacidade de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis* (q_t , mg g⁻¹) e pelo percentual de remoção do corante AM em meio aquoso (%R, %), após determinado tempo de processo. Essas variáveis foram calculadas através das Equações (8) e (9), respectivamente (BONETTO et al., 2015):

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} \times V \quad (8)$$

$$\%R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (9)$$

onde C_o (em mg L⁻¹) descreve a concentração inicial, C_t (em mg L⁻¹) descreve a concentração de adsorvato em determinado tempo, m (em g) corresponde à massa de adsorvente, e V (em L) representa o volume de solução.

4.5. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado utilizando os melhores valores obtidos na definição dos parâmetros experimentais. No entanto, nesse ensaio, variou-se a concentração inicial de AM no intervalo de 100 a 180 mg L⁻¹, mantendo-se a temperatura do sistema constante e igual a 25 °C. A construção das isotermas deu-se 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, através da ferramenta *Solver* do Microsoft Excel para a minimização da função objetivo (F_{obj}). Para isso, foi utilizado o erro quadrático médio como F_{obj} , apresentado na Equação (10):

$$F_{obj} = \frac{1}{PE} \sum_{i=1}^{PE} (q_{i\ exp} - q_{i\ calc})^2 \quad (10)$$

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}).

Essa função representa a diferença existente entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo. Se os dados obtidos são similares aos dados experimentais, F_{obj} resulta em um valor próximo de zero; caso contrário, existe grande divergência entre o experimento e o modelo. Portanto, quanto menor for o valor encontrado, mais preciso é o modelo e melhor é a descrição do comportamento dos dados experimentais. 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.

Além disso, a escolha do modelo mais adequado para descrever as isotermas de adsorção se baseou no valor obtido para o coeficiente de determinação (R^2) (M), representado pela Equação (11):

$$R^2 = 1 - \frac{(q_{e\ exp} - q_{e\ calc})^2}{(q_{e\ exp} - q_{e\ méd})^2} \quad (11)$$

onde $q_{e\ exp}$ (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em equilíbrio obtida experimentalmente, $q_{e\ calc}$ (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 (MONTGOMERY, 2001).

4.6. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção foi realizado, utilizando-se igualmente os melhores valores obtidos na definição dos parâmetros experimentais e a temperatura de 25 °C. Os valores de concentração inicial de AM variaram de 100 a 180 mg L^{-1} , em intervalos de 20 mg L^{-1} . Nesse ensaio, as soluções de AM foram analisadas em diferentes intervalos de tempo: 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180 e 240 min.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, ambos em sua forma não linear (NASCIMENTO et al., 2014). Os parâmetros relacionados a estes modelos foram

encontrados e analisados de forma similar aos do equilíbrio, 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 .

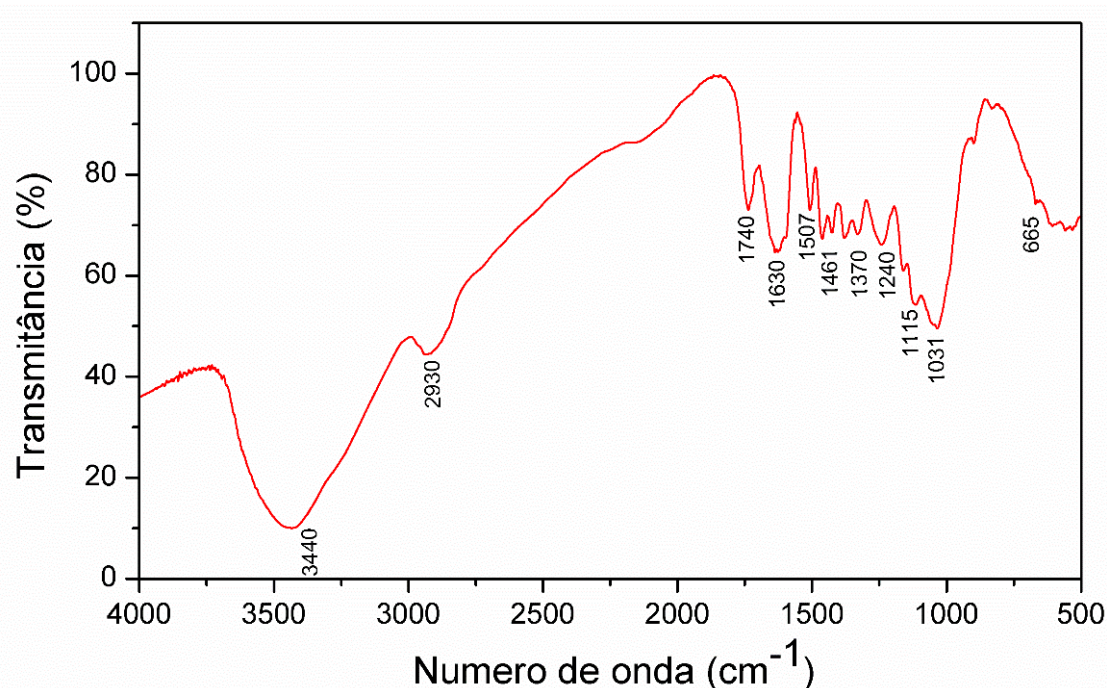
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA SERRAGEM DE *Eucalyptus grandis*

5.1.1. Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A Figura 9 apresenta o espectro de FT-IR da serragem de *Eucalyptus grandis*, enquanto o Quadro 6 sumariza as possíveis atribuições para as bandas observadas nesse espectro.

Figura 9 - Espectro de FT-IR da serragem de *Eucalyptus grandis*



Fonte: a autora (2020)

De modo geral, o material adsorvente apresenta uma série de estruturas oxigenadas e aromáticas características dos principais componentes da madeira, tais como lignina, hemicelulose e celulose, que são capazes de interagir com as moléculas do

corante AM (ZOU et al., 2013). Resultados similares foram reportados por Zhang et al. (2015), ao avaliarem tratamentos hidrotérmicos para madeira de eucalipto e por Bortoluz et al. (2020) ao caracterizarem lignina da serragem de *Pinus elliotti* da indústria moveleira.

Quadro 6 - Principais bandas do espectro de FT-IR da serragem de *Eucalyptus grandis*

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições
3440	Estiramento O–H de estruturas fenólicas e alifáticas da lignina
2930	Estiramento C–H de grupos metil e etil
1740	Estiramento C=O de xilanos da hemicelulose
1507–1630	Estiramento C=C de estruturas aromáticas da lignina
1461	Deformação angular de C–H da lignina
1370	Deformação angular de C–H da celulose e hemicelulose
1240	Estiramento C–O da lignina
1115	Deformação C–H de estruturas aromáticas
1031	Estiramento C–O da celulose e hemicelulose
665	Estiramento C–C de estruturas aromáticas

Fonte: CEBREIROS et al., (2020), GABOV et al., (2014), ZHENG et al., (2016).

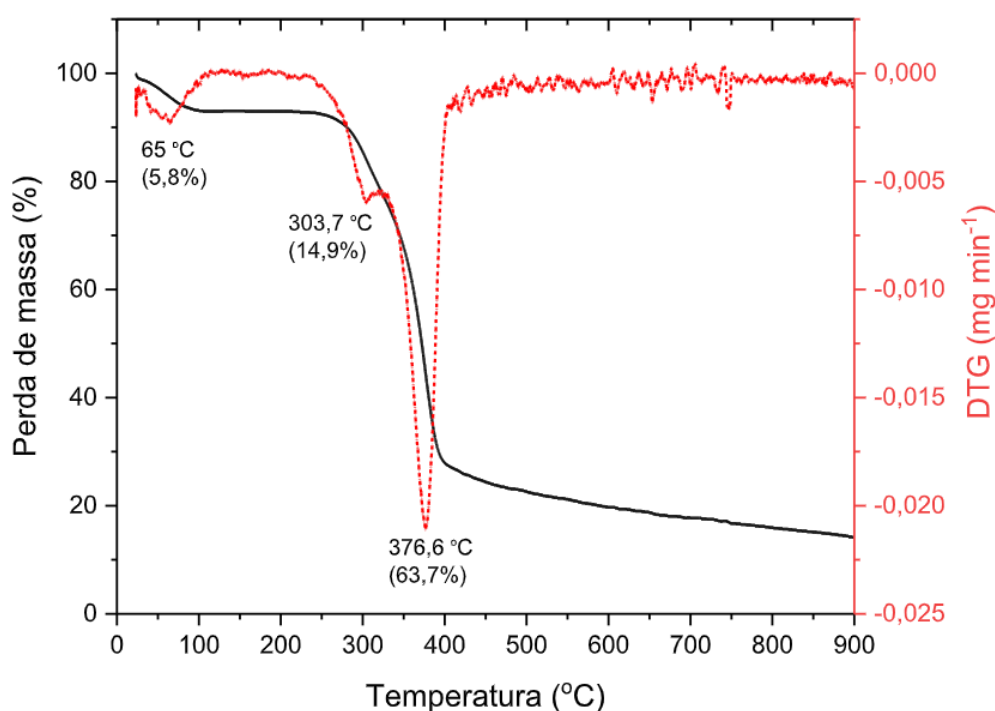
5.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 10 apresenta a curva termogravimétrica (TG) e a primeira derivada dessa curva (DTG) para a serragem de *Eucalyptus grandis*. Como pode ser constatado, há uma perda de massa sutil em torno de 65 °C, que ocorre devido à evaporação de água presente na serragem (ARTHANARIESWARAN et al., 2015). A degradação do material, por sua vez, ocorre em 376,6 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 64%.

Além desses eventos térmicos, é possível observar um “ombro” discreto na curva de DTG por volta de 304 °C, que representa a degradação da hemicelulose. Esse componente é o primeiro a se degradar quando a serragem é submetida a altas temperaturas, pois é constituída por uma série de sacarídeos que compõem uma estrutura amorfa e ramificada. Já a celulose é formada por um longo polímero de glicose sem ramificações, sendo uma

estrutura com alta estabilidade térmica. O grande pico da curva de DTG, observado em 376,6 °C, representa a degradação da celulose que acontece entre 350 °C e 370 °C. A lignina, por sua vez, é o componente mais difícil de decompor. Esse processo ocorre lentamente, e acontece devido à estrutura da lignina ser composta por anéis aromáticos e também por ser bastante ramificada (POLETTI, 2016; YANG et al., 2007).

Figura 10 - Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada (DTG) da serragem de *Eucalyptus grandis*

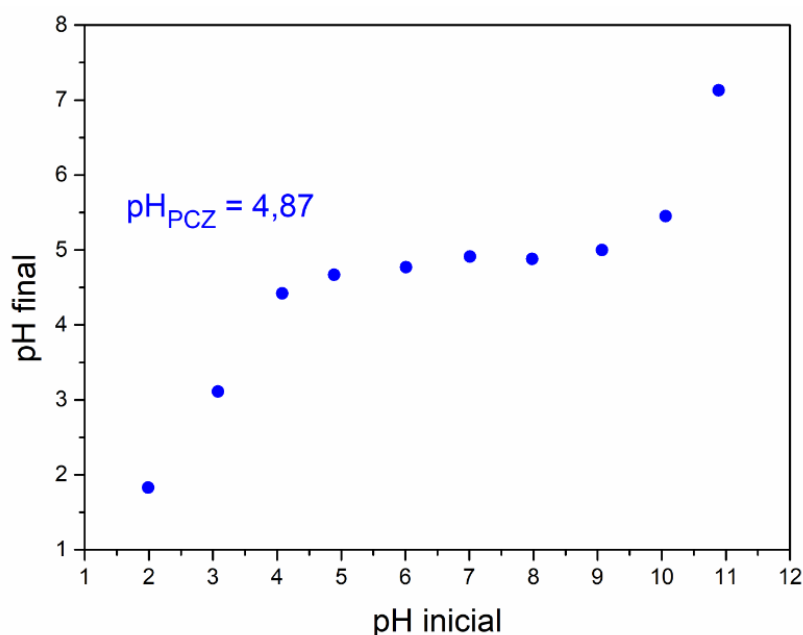


Fonte: a autora (2020)

5.1.3. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A Figura 11 apresenta os resultados referentes à determinação do pH_{PCZ} da serragem de *Eucalyptus grandis*. O pH_{PCZ} indica o valor de pH no qual a adsorção de íons H₃O⁺ e OH⁻ é igual, fazendo com que a superfície do material seja eletricamente neutra (TEIXEIRA et al., 2017). Quando o valor do pH é inferior ao pH_{PCZ}, a carga superficial do material adsorvente é positiva; por outro lado, valores de pH superiores ao pH_{PCZ} indicam que a carga superficial das partículas que constituem o material é negativa (BONETTO et al., 2015).

Figura 11 - Resultados do pH_{PCZ} da serragem de *Eucalyptus grandis*



Fonte: a autora (2020)

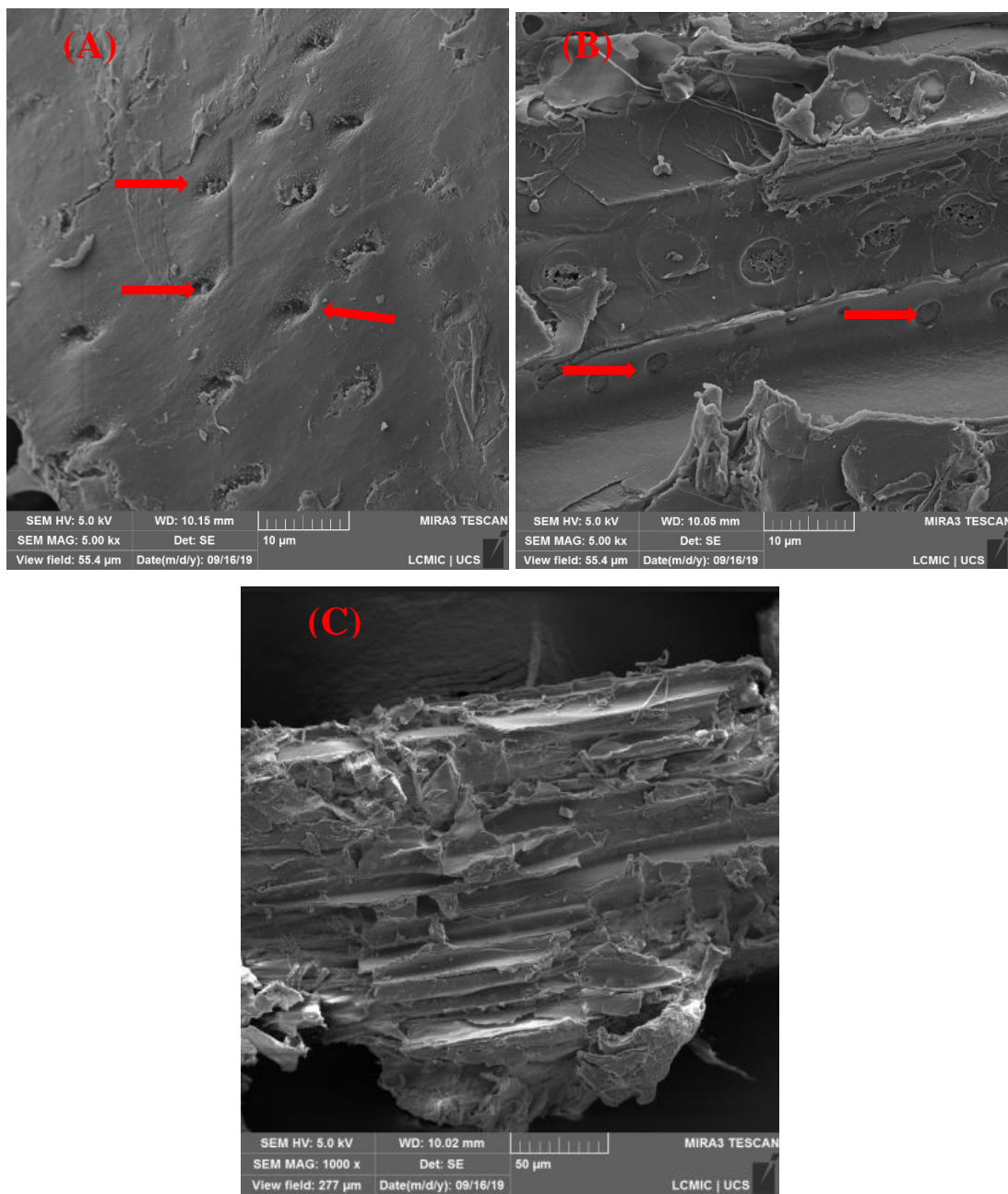
A Figura 10 mostra que o pH_{PCZ} para a serragem de *Eucalyptus grandis* é de 4,87. Esse valor revela que para $\text{pH} > 4,85$, a superfície da serragem de *Eucalyptus grandis* é eletricamente negativa, o que acaba favorecendo as interações eletrostáticas com as moléculas do corante AM, já que este é um corante catiônico.

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

A Figura 12 apresenta as imagens de MEV-FEG da serragem de *Eucalyptus grandis*. Através das imagens de MEV-FEG é possível verificar que a serragem de *Eucalyptus grandis* possui uma estrutura característica de materiais celulósicos, apresentando arranjo fibrilar definido, rugosidade e vários poros (indicados pelas setas vermelhas) (POLETTTO, 2016). A presença desses poros confere à serragem de *Eucalyptus grandis* excelentes propriedades, pois as moléculas de corante AM poderão se difundir mais facilmente para o interior do material adsorvente, favorecendo o processo de adsorção (ZHOU et al., 2014).

Gan et al. (2016) observaram morfologia similar em serragem de álamo, enquanto Ahmad et al. (2009) identificaram que camadas de poros presentes na em serragem de meranti eram favoráveis ao processo de adsorção do corante AM.

Figura 12 - Imagens de MEV-FEG da serragem de *Eucalyptus grandis* com aumentos de 5.000× (A e B) e de 1.000× (C)



Fonte: a autora (2020)

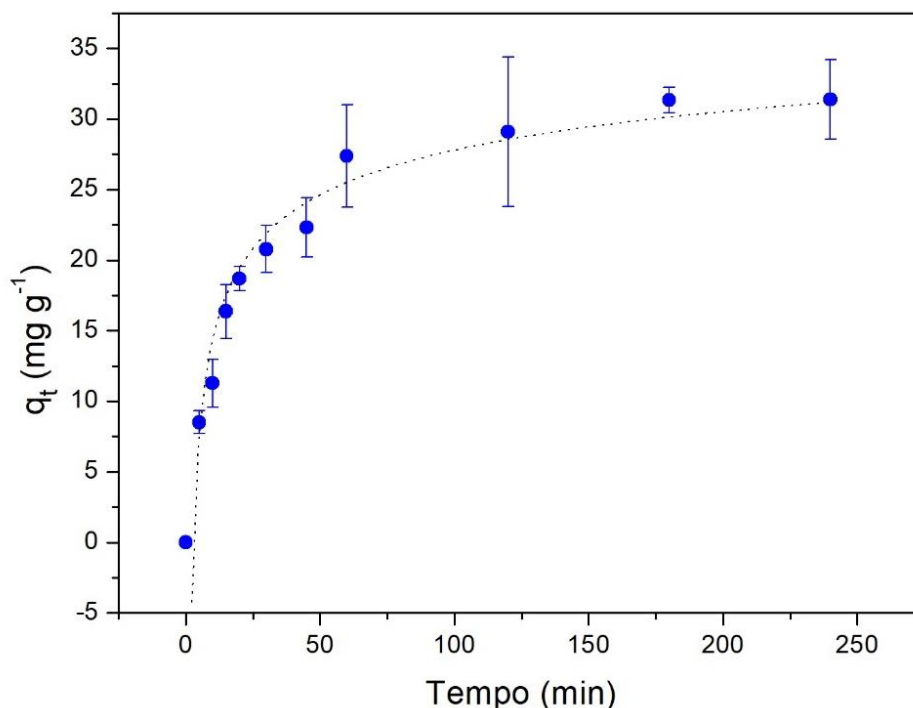
5.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção

5.2.1.1. Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção

O ensaio para a determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis* está representado na Figura 13.

Figura 13 - Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*



Fonte: a autora (2020)

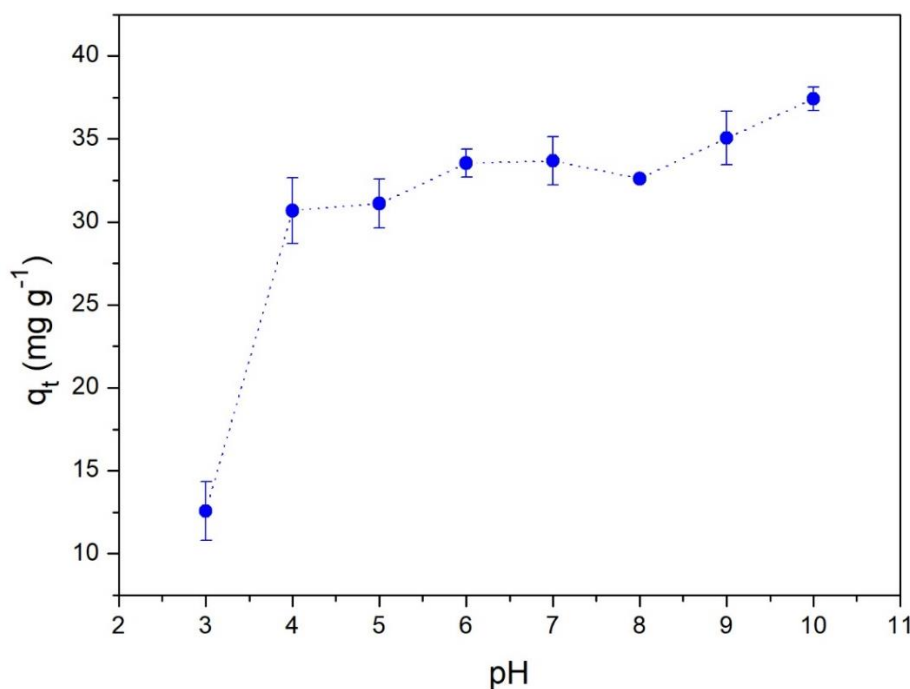
Como pode ser observado, nos 20 primeiros min de ensaio a capacidade de adsorção (q_t) apresentou uma rápida ascensão e, em seguida, até cerca de 60 min, sofreu uma pequena variação. A partir deste ponto até 240 min, os valores de q_t exibiram baixa diferença em relação ao valor final obtido no ensaio ($q_t = 31,37 \text{ mg mg}^{-1}$), indicando que o equilíbrio foi atingido.

Para garantir que os demais parâmetros experimentais (pH inicial do meio, quantidade mássica de adsorvente e concentração inicial de corante) fossem avaliados com o sistema em equilíbrio, fixou-se o tempo de contato para todos os ensaios em 240 min. Autores como Zhang et al. (2015), que avaliaram a remoção do corante AM pela serragem de pinheiro, concluíram que 150 min foram suficientes para que o sistema alcançasse o equilíbrio.

5.2.2.2. Efeito do pH inicial do meio

A Figura 14 apresenta os resultados da avaliação da influência do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*.

Figura 14 - Efeito do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*



Fonte: a autora (2020)

Através do gráfico em questão, pode-se observar claramente que há um aumento da capacidade de adsorção (q_t) da serragem de *Eucalyptus grandis* quando o pH é elevado de 3,0 para 4,0. Porém, é em pH 10,0 que o processo de adsorção apresenta o maior valor de q_t . Em vista disso, pode-se concluir que o processo de adsorção depende do valor do pH inicial do meio, sendo favorecido em condições mais alcalinas.

Essa situação pode ser explicada pelo resultado obtido na determinação do pH_{PCZ} , no qual verificou-se que em $pH > 4,87$ a densidade de carga superficial do adsorvente é negativa. Como o corante AM é catiônico, a interação eletrostática entre a serragem e o corante em pH superior a 4,87 é mais efetiva (CHEN et al., 2011). Além disso, a diminuição dos valores de q_t em meios mais ácidos pode ser explicada por haver mais íons H_3O^+ presentes no meio, e que competem com o corante AM pelos sítios ativos do adsorvente, dificultando o processo de adsorção (SHI et al., 2014). Batzias e Sidiriras

(2007) concluíram que $8,0 < \text{pH} < 11,5$ promovem um aumento no percentual de remoção do corante AM pela serragem de *Fagus* em relação aos outros valores de pH, e que em valores de pH muito alcalinos, o percentual de remoção diminui, pois o corante AM começa a sofrer desmetilação.

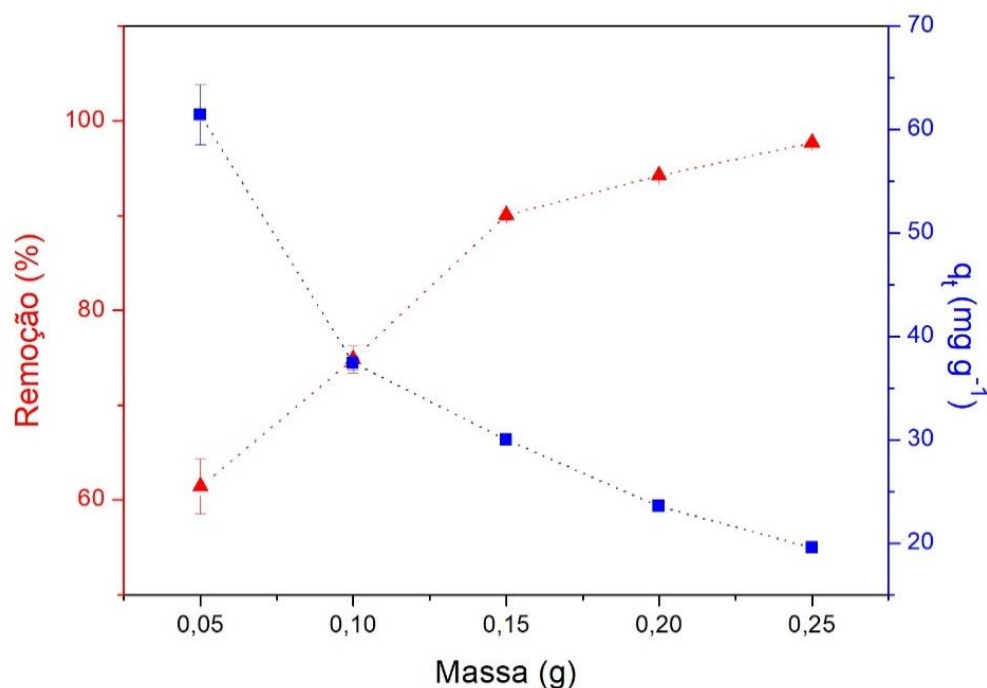
Além de o valor de q_t ser mais alto em pH 10,0, optou-se por trabalhar com esse pH pelo fato deste se aproximar daquele de efluentes reais das indústrias têxteis, que apresentam pH alcalinos, devido aos demais produtos químicos utilizados no beneficiamento dos tecidos (BELTRAME, 2000; SALEM, 2010).

5.2.2.3. Efeito da quantidade mássica de adsorvente

A Figura 15 apresenta os resultados relativos à influência da quantidade mássica de serragem de *Eucalyptus grandis* no processo de adsorção do corante AM. É possível observar que o percentual de remoção ($R\%$) aumenta consideravelmente com o aumento da quantidade mássica de adsorvente. Essa situação acontece, devido ao aumento dos sítios ativos e, conseqüentemente, da maior interação entre o adsorvente e o adsorvato (SHI et al., 2014).

Por outro lado, o aumento da quantidade mássica provoca uma diminuição dos valores de q_t , apresentando um comportamento contrário à variável $R(\%)$, isto é, com o aumento da massa de serragem no sistema acontece um decréscimo na quantidade de corante adsorvido pela mesma. Esse resultado evidencia que não há um bom aproveitamento do adsorvente. Deniz e Karabulut (2017) explicam que essa diminuição pode ocorrer em processos nos quais a quantidade de massa é maior, devido ao acúmulo de partículas de adsorvato sobre a superfície efetiva do adsorvente que aumenta o comprimento do caminho difusional. Além disso, a diminuição dos valores de q_t ocorre pela redução da força motriz entre o adsorvato e o adsorvente, devido ao aumento na quantidade mássica de serragem de *Eucalyptus grandis* e à permanência da concentração inicial de corante AM, o que resulta na insaturação dos sítios ativos durante o processo de adsorção (FENG et al., 2012; SEBEIA et al., 2019).

Figura 15 - Efeito da quantidade mássica de serragem de *Eucalyptus grandis* no processo de adsorção do corante AM



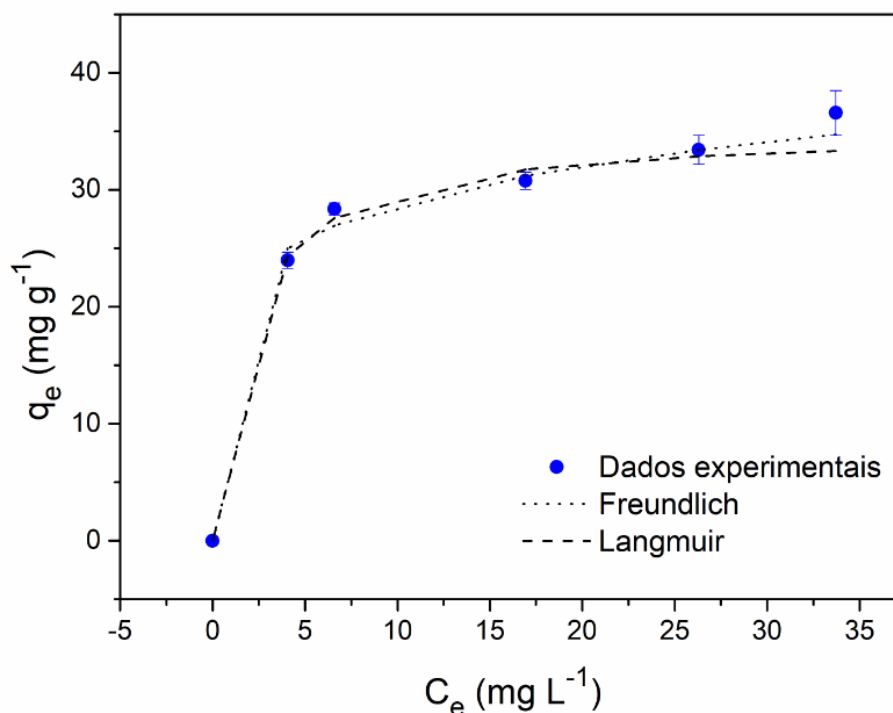
Fonte: a autora (2020)

Shi et al. (2014) salientam que o estudo da quantidade de massa de adsorvente é importante do ponto de vista econômico para selecionar a quantidade adequada em aplicações industriais. Por essa razão, a quantidade mássica de serragem de *Eucalyptus grandis* escolhida para os demais testes foi 0,20 g, levando em consideração o percentual de remoção ($R\%$). Quantidades mássicas maiores não apresentaram aumento apreciável na remoção do AM e implicariam numa maior geração de resíduos, ao término do processo.

5.3.2 Equilíbrio do processo de adsorção

A Figura 17 apresenta o ajuste dos dados experimentais aos modelos não lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich. Baseando-se na classificação de Weber e Chakravorti (1974), é possível afirmar através da forma da isoterma obtida a partir dos dados experimentais, que o processo de adsorção entre o corante AM e a serragem de *Eucalyptus grandis* é favorável.

Figura 16 - Ajuste dos dados experimentais ajustados aos modelos não-lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich



Fonte: a autora (2020)

Para avaliar qual modelo representa mais adequadamente o processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*, foram obtidos alguns parâmetros por meio dos modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich. Esses valores encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção do AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*

	Parâmetros	Valor
Modelo de Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	35,08
	k_L (L mg ⁻¹)	0,56
	R_L	0,009-0,018
	F_{obj}	0,40
	R^2	0,9589
Modelo de Freundlich	k_F (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	20,09
	F_{obj}	0,64
	R^2	0,9339
	n	6,43

Fonte: a autora (2020)

De acordo com os dados da Tabela 1, o modelo de Langmuir apresenta maior correlação com os dados experimentais ($R^2 = 0,9589$), quando comparado ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9339$). Além disso, através da Figura 16, pode-se observar que os dados experimentais também se ajustam melhor ao modelo de Langmuir nos primeiros pontos da curva (que representam as concentrações de 100 mg L^{-1} , 120 mg L^{-1} e 140 mg L^{-1}), indicando que o processo tende à condição de saturação. Por outro lado, os dois últimos pontos (que representam as concentrações de 160 mg L^{-1} e 180 mg L^{-1}), se aproximam mais ao modelo de Freundlich. Esses pontos, por sua vez, possuem um maior erro associado, devido ao alto fator de diluição.

Outro dado que enfatiza o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir é o valor de F_{obj} . Para o modelo de Langmuir, o valor de F_{obj} foi inferior ao de Freundlich, o que indica que os erros associados aos dados experimentais para o modelo de Langmuir são menores. Zou et al. (2013) e Zhang et al. (2015) realizaram estudos de adsorção com o corante AM utilizando serragens modificadas com ácido cítrico e, de maneira análoga, confirmaram que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou o processo. Esse resultado indica que a adsorção ocorre em um sistema homogêneo, no qual não há interação entre moléculas adsorvidas, ocorrendo apenas a formação de uma única camada de adsorção (ZHANG et al., 2015).

Visto que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, torna-se necessário discutir os valores de seus parâmetros. De acordo com Zou et al. (2013), q_m representa a capacidade máxima de adsorção na monocamada e k_L é a constante de Langmuir relacionada à afinidade dos sítios ativos e à energia de adsorção.

A Tabela 2 apresenta os valores de q_m e k_L de outros trabalhos que utilizaram serragem para a adsorção do corante AM.

Tabela 2 - Comparação dos valores de q_m e k_L do modelo de Langmuir na adsorção de AM com outros tipos de serragens

Adsorvente	q_m (mg g ⁻¹)	k_L (L mg ⁻¹)	Autores
Serragem de pinheiro modificada com ácido cítrico	111,46	0,07	Zou et al. (2013)
Serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	35,08	0,56	Este estudo (2020)
Serragem de carvalho	29,94	0,30	Ferrero (2007)
Serragem de pinho	27,78	0,43	Ferrero (2007)

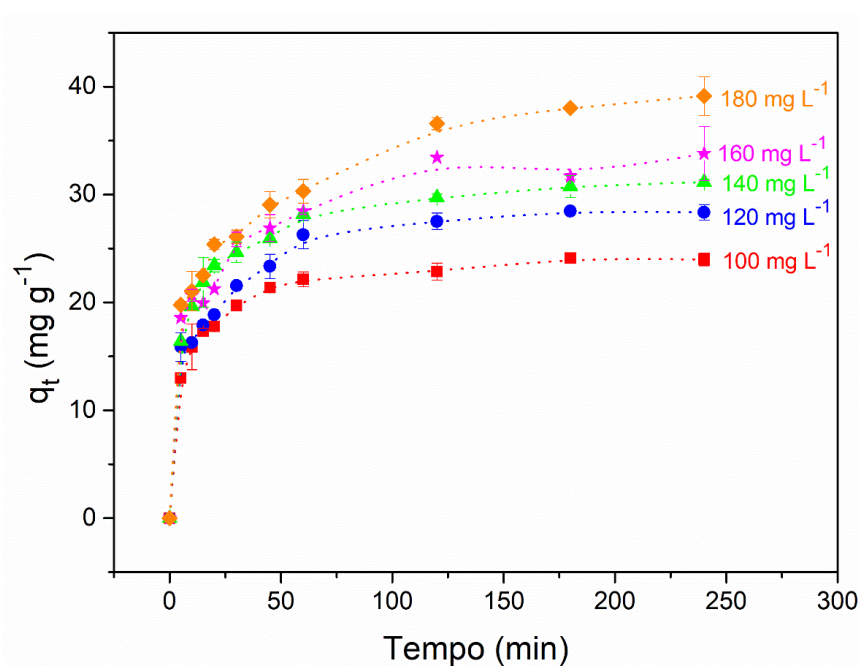
Fonte: a autora (2020)

Através da Tabela 2, é possível observar que a serragem de *Eucalyptus grandis* possui um valor de q_m bem inferior ao da serragem modificada, mas em comparação ao das serragens seu valor é semelhante. É importante destacar que neste estudo optou-se por empregar a serragem na forma bruta, sem nenhum tipo de tratamento, visando à utilização um resíduo agroindustrial com um custo operacional relativamente baixo. No que diz respeito à constante k_L , observa-se que as serragens não tratadas possuem um valor relativamente superior ao da serragem de pinheiro modificada com ácido cítrico, o que indica que as serragens brutas, como a de *Eucalyptus grandis*, possuem boa afinidade com corante AM. Por fim, o fator de separação (R_L) apresentou valores entre 0,018 e 0,009, em sua menor e maior concentração de adsorvato, respectivamente, confirmando que o processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis* é favorável, já que esses valores encontram-se no intervalo de 0 a 1 (ERDOGAN et al., 2005).

5.3.3. Cinética do processo de adsorção

Os resultados que avaliaram a cinética do processo de adsorção em função da concentração inicial de AM encontram-se na Figura 17.

Figura 17 - Resultados da cinética de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis* em função da concentração inicial de adsorvato



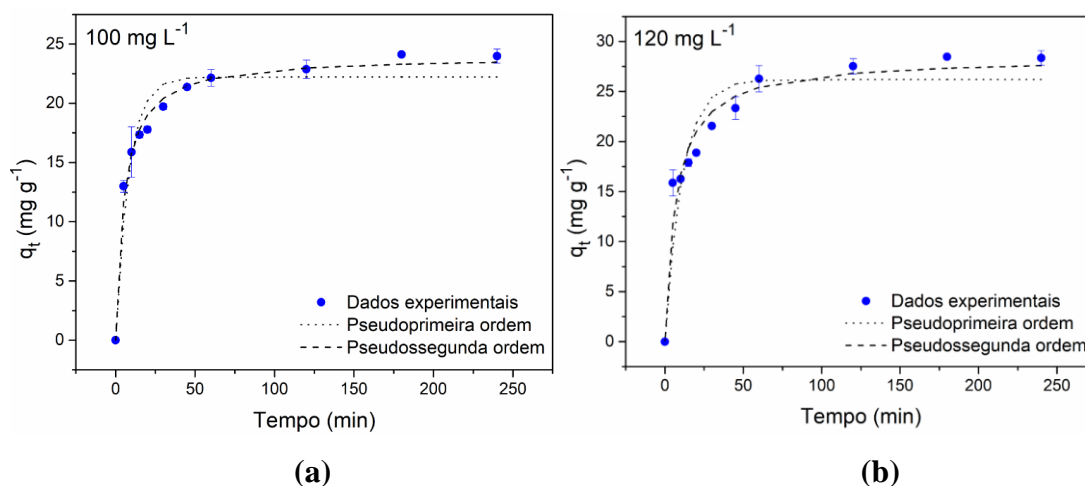
Fonte: a autora (2020)

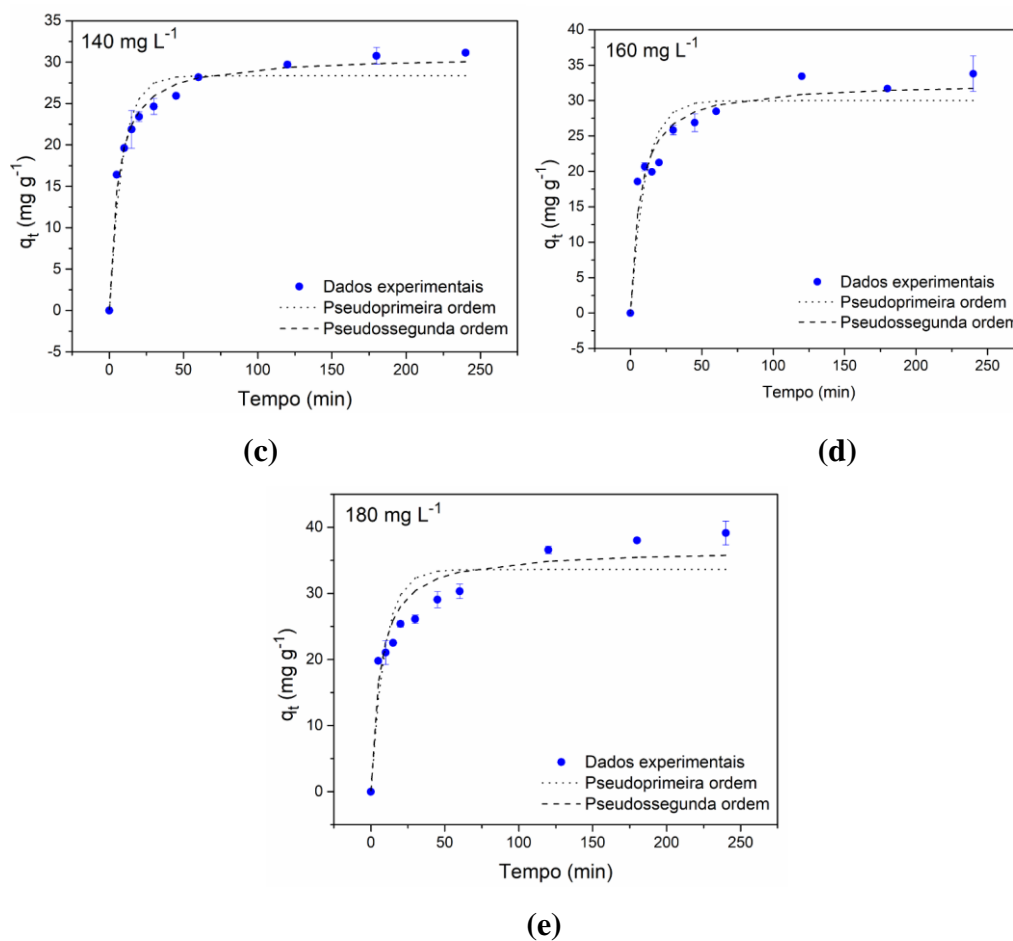
Como pode ser observado, há um aumento da capacidade de adsorção da serragem de *Eucalyptus grandis*, à medida que a concentração inicial de corante AM aumenta no meio. Essa situação pode ser explicada pelo fato de que soluções mais concentradas de corante viabilizam maior força motriz para transferir as moléculas de adsorvato do meio para a superfície do adsorvente, ou seja, a resistência à transferência de massa entre as fases líquida e sólida é menor, aumentando a capacidade de adsorção da serragem de *Eucalyptus grandis* (DENIZ; KARABULUT, 2017; SHARMA, 2010; ZOU et. al, 2013).

Todas as curvas de q_t no gráfico da Figura 17 apresentaram comportamento semelhante, e por esse motivo foram utilizadas para avaliar a cinética do processo de adsorção. Nota-se também que as curvas de q_t com concentrações mais elevadas de corante, como as de 160 mg L^{-1} e 180 mg L^{-1} , não apresentam boa linearidade. Esse comportamento ocorre em razão do alto fator de diluição necessário para a determinação da concentração final da solução de AM por espectrofotometria na região do visível, o que aumenta consideravelmente as chances de erro nas leituras em detrimento do grande fator de diluição. Por esse motivo, concentrações maiores não foram avaliadas. Os ensaios realizados com concentrações inferiores a 100 mg L^{-1} , por outro lado, não puderam ser monitorados ao longo do processo, devido à alta taxa de remoção do corante.

Os resultados do ajuste dos dados experimentais aos modelos reacionais de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem encontram-se na Figura 18.

Figura 18 - Modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem ajustados aos dados experimentais em diferentes concentrações de AM





Fonte: a autora (2020)

A fim de compreender melhor a cinética do processo de adsorção, foram obtidos por meio de cálculos, alguns parâmetros cujos valores encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para a adsorção do AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*

Parâmetros	Concentrações de AM (mg L^{-1})				
	100	120	140	160	180
<i>Pseudoprimeira ordem</i>					
$q_t \text{ (exp) (mg g}^{-1}\text{)}$	23,65	28,11	30,54	32,90	37,03
$q_t \text{ (calc) (mg g}^{-1}\text{)}$	22,22	26,21	28,36	30,01	33,61
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,120	0,089	0,116	0,096	0,108
R^2	0,945	0,896	0,938	0,869	0,901
F_{obj}	2,49	7,10	4,63	11,57	10,67

(Continua)

(Conclusão)

<i>Pseudossegunda ordem</i>					
$q_t (exp) (mg g^{-1})$	23,65	28,11	30,54	32,90	37,03
$q_t (calc) (mg g^{-1})$	23,98	28,40	30,74	32,58	36,66
$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	0,0078	0,0045	0,0058	0,0046	0,0044
R^2	0,990	0,957	0,987	0,941	0,962
F_{obj}	0,43	2,73	0,91	4,92	0,97

Fonte: a autora (2020)

É possível observar, através da Tabela 3, que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudossegunda ordem, já que o coeficiente de determinação (R^2), em todas as concentrações testadas, apresentou valores mais próximos da unidade, quando comparados àqueles obtidos para o modelo de pseudoprimeira ordem. Os valores de F_{obj} evidenciam igualmente que os erros associados aos dados experimentais são bem menores no modelo de pseudossegunda ordem. Dessa forma, considerou-se que o modelo de pseudossegunda ordem representa melhor a cinética do processo de adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*. Ferrero (2007) e Zhang et al (2014), que avaliaram a adsorção do corante AM por diferentes serragens de madeira, também verificaram que o modelo de pseudossegunda ordem descreve melhor o processo de adsorção.

No que diz respeito à constante do modelo de pseudossegunda ordem (k_2), observa-se que o valor mais elevado foi obtido na concentração de 100 mg L⁻¹, o que indica que nessa concentração o equilíbrio é atingido mais rapidamente que nas demais concentrações testadas. Plazinski et al. (2009) explicam que o valor de k_2 é fortemente dependente da concentração inicial de adsorvato, sendo inversamente proporcionais, pois quanto menor a concentração inicial, mais rapidamente é atingido o equilíbrio.

6. CONCLUSÃO

A caracterização da serragem de *Eucalyptus grandis* mostrou que ela é rica em grupos funcionais oxigenados e possui estrutura fibrilar com poros que viabilizam o acesso das moléculas de corante AM à superfície da serragem. Além disso, ela possui carga superficial negativa e boa estabilidade térmica.

Constatou-se por meio da avaliação dos parâmetros experimentais que esses influenciam diretamente no processo de remoção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis*. As condições de operação mais adequadas para os estudos desse trabalho foram: tempo de contato = 240 min, pH inicial do meio = 10,0 e a quantidade mássica de adsorvente = 0,20 g.

No estudo do equilíbrio de adsorção, verificou-se que, dentre os modelos testados, o modelo de Langmuir é o que melhor representa o conjunto de dados experimentais, pois apresentou o maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9589$) e o menor erro ($F_{obj} = 0,40$). Conseqüentemente, foi possível determinar que a adsorção do corante AM pela serragem de *Eucalyptus grandis* acontece em monocamada, sendo a capacidade máxima de adsorção (q_m) e a constante de Langmuir (k_L) são iguais a 35,08 mg g⁻¹ e 0,56 L mg⁻¹, respectivamente.

No que diz respeito à cinética do processo de adsorção, comprovou-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo reacional de pseudosegunda ordem. Além disso, verificou-se que os valores para a constante cinética k_2 variaram de 0,0078 a 0,0044 g mg⁻¹ min⁻¹, à medida em que se aumentou de concentração de corante.

Por fim, a serragem de *Eucalyptus grandis* apresentou várias das características necessárias para ser implementada na remoção do corante AM da água, mostrando ser um material adsorvente alternativo, eficiente e economicamente viável. Vale ressaltar que ela é um resíduo da indústria moveleira e sua utilização como material adsorvente ajuda a minimizar a quantidade de resíduos descartados de forma incorreta no meio ambiente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar a área superficial específica e o tamanho de poros da serragem de *Eucalyptus grandis* por meio da técnica de BET;
- Estimar os parâmetros termodinâmicos (energia livre de Gibbs, entalpia e entropia) do processo de adsorção;
- Realizar ensaios com efluentes reais da indústria têxtil contendo o corante AM.

8. REFERÊNCIAS

AGEFLOR. Associação Gaúcha de Empresas Florestais. Disponível em: <http://www.ageflor.com.br/>.

AHMAD, A. et al. Scavenging behavior of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 357-365, 2009.

ALCANTARA, M R; DALTIM, D. Química do processamento têxtil. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n. 3, p. 320-30, 1996. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4115>

ARTHANARIESWARAN, V. P.; KUMARAVEL, A.; SARAVANAKUMAR, S. S. Characterization of New Natural Cellulosic Fiber from Acacia leucophloea Bark. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 20, n. 4, p. 367-376, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade** /Confederação Nacional da Indústria, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – Brasília: CNI, 2017.

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.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15866/1/LeocadiaTCB.pdf> >.

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: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.02.006>>.

BORTOLUZ, J. et al. Use of low-cost natural waste from the furniture industry for the removal of methylene blue by adsorption: isotherms, kinetics and thermodynamics. **Cellulose**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03254-y>

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. <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>>.

BRITO, L. S.; CUNHA, M. E. T. C. Reaproveitamento de resíduos da indústria moveleira. **Unopar Cient. Exatas Tecnol.**, v. 8, n. 1, p. 23-26, 2009.

CASSILHA, A. C. et al. Indústria moveleira e resíduos sólidos: considerações para o equilíbrio ambiental. **Revista Educação & Tecnologia**, v.8, p.209-228, 2004. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000078&pid=S0100-6762201000040002000001&lng=pt >.

CEBREIROS, F. et al. Integrated valorization of eucalyptus sawdust within a biorefinery approach by autohydrolysis and organosolv pretreatments. **Renewable Energy**, v. 149, p. 115-127, 2020.

CHEN, L. et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution using lawn grass modified with citric acid. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 8, p. 3392–3399, 2011.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science** v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007001293> >.

CURY, V. M. Algodão e proteção: A indústria têxtil no Brasil. **Revista da Faculdade de História e do Programa de Pós-Graduação em História da Universidade Federal de Goiás**, p. 79-97, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.5216/hr.v4i1.10607>>.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n3/24132.pdf>>.

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**, v. 106, p. 101-108, 2017.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: **Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar**, Maringá, 2013

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205003971>>.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800928X>>.

FENG, Y. et al. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 138-144, 2012.

FERNANDES, Roseli. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102154>>

FERREIRA-LEITÃO, V. S.; CARVALHO, M.E.A; BON, Elba P. S. Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: Comparison to reported methods. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 230-236, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806000726>>.

FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1-2, p. 144-152, 2007.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, Maria José. **A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural**. Moda palavra e-periódico, v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015. Disponível em: <http://www.revistas.udesc.br/index.php/modapalavra/article/view/5893>

FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 39-50, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014154> >.

GADD, G. M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13-28, 2009. Disponível em: <<https://www.sbmicrobiologia.org.br/PDF/Biosorption.pdf>>.

GABOV, K. et al. Characterization of lignin extracted from birch wood by a modified hydrotropic process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 44, p. 10759-10767, 2014.

AHMAD, A. et al. Scavenging behavior of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 357-365, 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, n. 23, p. 71-78, 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013>.

HILLING, E.; SCHNEIDER, V. E.; PAVONI, E. T. Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. **Produção**, [s. l.], v. 19, n. 2, p. 292-303, 2009.

ISENMANN, A. F. **Corantes**. 2. ed. Timóteo: CEFET, 2014. 345 p.

KELLER, P. F. Impactos da globalização econômica sobre a cadeia têxtil brasileira: O caso do polo têxtil de Americana (SP). **Revista Universidade Rural**, p. 59-77, 2006.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. **Os Botões de Napoleão**: as 17 moléculas que mudaram a história. Rio de Janeiro: Zahar, 2006, 343p.

LIMA, E. C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; DA CUNHA, B. M.; PAVAN, F. A.; BENVENUTTI, E. V.; CATALUÑA-VESES, R.; AIROLDI, C. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 536-550, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407017207>>.

LOBO, Renato Nogueirol. **Fundamentos da tecnologia têxtil**: da concepção da fibra ao processo de estamparia. São Paulo: Erica, 2014.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. Nova York: McGraw Hill Education, 2014. 1154 p.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2001. xii, 684p

MOVERGS. **Relatório Setorial 2017**. Disponível em: <http://www.movergs.com.br/img/arquivos/movergs/dados-movergs_147.pdf>.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção**: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013. Disponível: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074212601946>>.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. **Holos**, v. 5, p. 98, 2013. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>>.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes-Environmental Impact and Remediation. In: MALIK, A. e GROHMANN, E. (Ed.). **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**. New York: Springer, v. 1, cap. 4, p.111-162, 2012.

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, n. 1-2, p. 2-13, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000700>>.

POLETTI, 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>>.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1631%2Fjzus.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>>.

RIBAS, Marielen C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais**: estudos em batelada e coluna de leito fixo. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/147505>>.

SABNIS, R W. **Handbook of biological dyes and stains**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 521 p.

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>>.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SALEM, V.; MARCHI, A. DE; MENEZES, F. G. DE. **O Beneficiamento Têxtil na Prática**. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005.

SALLEH, M. A. M.; MAHMAOUND, D. K; KARIM, W. A. W. A; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916411006333>>.

SCHNEIDER, V. E. et al. Gerenciamento ambiental na indústria moveleira – estudo de caso no município de Bento Gonçalves. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 23, 2003, Ouro Preto. **Anais eletrônicos...** Ouro Preto: ABEPRO, 2003. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2003_tr1004_1263.pdf>.

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.

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.

SHI, H. et al. Methylene blue adsorption from aqueous solution by magnetic cellulose/graphene oxide composite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics.

Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 3, p. 1108-1118, 2014.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626p.

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>>.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990. 295 p.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>>.

TEIXEIRA et al., 2017. Manual de Métodos de Análise de Solo 3ª edição revista e ampliada. **Manual de métodos de análise de solo - Capítulo 8 - Densidade de partículas**, p. 1-8, 2017.

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: <<http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorbentes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/17482>>.

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>>.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

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

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. In: L. PAWLOWSKI, G. A. e LACY, W. J. (Ed.). **Studies in Environmental Science**: Elsevier, v. 29, p. 455-492, 1986.

ZANONI, V. B; YAMANAKA, H. Corantes Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: Editora UNESP, 2016.

ZHANG, R. et al. Competitive Adsorption of Methylene Blue and Cu²⁺ onto Citric Acid Modified Pine Sawdust. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 43, n. 1, p. 96-103, 2015.

ZHENG, A. et al. Effect of Hydrothermal Treatment on Chemical Structure and Pyrolysis Behavior of Eucalyptus Wood. **Energy & Fuels**, 30(4), 3057-3065, 2016.

ZHOU, Y. et al. Removal of aniline from aqueous solution using pine sawdust modified with citric acid and β -cyclodextrin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 2, p. 887-894, 2014.

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.