



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



DANIELA DA SILVA

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL POR
BIOSSORÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Francisco Beltrão
2017**

DANIELA DA SILVA

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL POR
BIOSSORÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso como
requisito para a obtenção do título de
bacharel em Engenharia Ambiental da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- UTFPR, Campus Francisco Beltrão.

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

FRANCISCO BELTRÃO

2017



Curso de Engenharia Ambiental

TERMO DE APROVAÇÃO
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – TCC 2

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL POR
BIOSSORÇÃO**

por

DANIELA DA SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 15 horas, do dia 27 de novembro de 2017, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. A candidata foi arguida pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho APROVADO.

Banca Avaliadora:

(Denise Andréia Szymczak)

Coordenadora Curso de Engenharia
Ambiental

(Fernanda Batista de Souza)

Professor Orientador

(Thalita Grando Rauen)

Membro da Banca

(Michele Di Domenico)

Membro da banca

(Denise Andréia Szymczak)

Professora do TCC2

"O Termo de Aprovação encontra-se assinado na coordenação do curso"

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, autor da vida e que me manteve firme para chegar até aqui, me concedendo fé, discernimento e sabedoria para ultrapassar tudo que eu julgava ser um obstáculo intransponível.

Aos meus pais Joaquim e Lúcia e irmãs Valéria, Vânia e Joelma que me deram todo apoio e sempre se mantiveram presentes para que eu não desistisse de lutar pelo meu maior objetivo.

A minha orientadora Prof^ª. Dra. Fernanda Batista de Souza por ter aceitado trabalhar comigo e por compartilhar seu conhecimento pacientemente.

As minhas amigas Suzana Costa, Elaine Lima e Tamires Queiroga que sempre estiveram na torcida e mantendo me em contato com meus afilhados Richard, Laura e Samilly, que são um grande incentivo para perseverar.

Aos meus amigos Jemison e Leidiane que desde o início do curso mantiveram seu apoio e me auxiliaram nos momentos complexos.

Aos demais familiares, tios (as), primos (as) e sobrinhos (s) que incentivaram para que eu concluísse o curso.

Ao meu cunhado Danilo Vieira que com seus questionamentos me impulsionou a buscar mais conhecimento a cada dia.

Aos laboratoristas João Paulo Fernando Mileski, Sinara Queli Welter Nardi e Ronaldo Follmann por toda a ajuda que me deram durante a realização das análises.

Ao Thiago Jorge por ter doado a casca do pinhão para fazer este experimento.

A Vitória Brocardo Leon, que de uma forma muito carinhosa me ajudou no laboratório e por toda a sua paciência em me auxiliar.

A professora Michele Di Domenico pelas análises que realizou fora da UTFPR e que foram de grande contribuição para o trabalho.

As minhas amigas que dividiram apartamento comigo e sempre estiveram por perto e todos os meus amigos da graduação pelo carinho e companheirismo.

A todos os professores que direta ou indiretamente contribuíram para meu desenvolvimento na graduação.

E a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho e para a minha formação.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O elevado consumo de água pelas indústrias e o seu posterior descarte, são preocupações ambientais devido aos problemas de escassez da água e contaminação dos corpos hídricos. As indústrias têxteis são responsáveis por grande parte da utilização de água, pois seus processos demandam grandes quantidades, de no mínimo 150 litros de água na produção de um tecido. As etapas de tingimento, amaciamento e lavagem desprendem grandes quantidades de corantes e estes, por sua vez, quando entram em contato com o corpo hídrico dificultam a penetração da luz, prejudicando assim os processos biológicos que ali ocorrem. O efluente têxtil, objeto de estudo deste trabalho é proveniente de uma indústria têxtil localizada em Francisco Beltrão e este foi coletado da etapa de gradeamento. O estado do Paraná é um grande produtor de pinhão e desta forma a casca foi utilizada como biossorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis. Foi realizado um tratamento químico na casca com ácido sulfúrico a fim de melhorar sua área superficial e através de análises como ponto de carga zero e titulação de Boehm foi possível identificar que a superfície da casca é predominantemente ácida. A casca passou por uma análise imediata a fim de identificar os percentuais em cinzas, carbono fixo, sólidos totais e material volátil e os valores encontrados foram semelhantes ao de outros trabalhos com a casca do pinhão. O efluente também passou por análises de caracterização, dentre elas a série de sólidos que identificou a presença de sais dissolvidos provenientes da etapa de produção da empresa. A DQO encontrada para o efluente bruto está fora das normas exigida pela legislação, porém esta análise foi realizada no efluente antes de passar por quaisquer tratamentos e o valor encontrado de 3016,67 mgO₂/L está de acordo com o valor de DQO de efluentes têxteis. Foram realizadas diluições do efluente bruto a fim de se obter uma curva de calibração de concentração para este efluente. A partir do planejamento experimental foram identificados alguns parâmetros que interferem na adsorção, tais como o pH = 3 e temperatura 25 °C. As cinéticas de adsorção foram realizadas dentro destas condições, através de um reator em batelada de bancada, que permaneceu em agitação a 150 rpm por 24 horas. Após este período os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos de pseudo 1° e 2° ordem. O melhor ajuste foi o de pseudo 2° ordem com R² = 0,9893 e q_{max} = 8,928 mg/g o qual obteve maior aproximação q experimental. A remoção da cor ficou em torno de (42%) em 24 horas sob agitação. Por se tratar de um efluente real e com muitos compostos desconhecidos considera-se uma porcentagem de remoção considerável. No entanto, ao realizar as análises para verificar se o efluente tratado se enquadra ao reúso, este não pode ser aplicado, visto que após passar pelo processo de adsorção os parâmetros exigidos pela legislação ficaram em desacordo com os valores encontrados. Sugere-se então novas abordagens de tratamento para a casca de pinhão a fim de se obter um biossorvente com maior capacidade de adsorção.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Corantes. Pinhão da *Araucária*. Biossorção. Reúso.

ABSTRACT

The high consumption of water by the industries and their subsequent disposal, are environmental concerns due to the problem of water scarcity and contamination of the water bodies. The textile industries are responsible for a large part of the water use, since their industrial processes demand large quantities, since it spends at least 150 liters of water in the production of a woof. The steps of dyeing, softening and washing release large quantities of dyes and these, in turn, when into contact with the water body, difficult the penetration of light, thus damaging the biological processes that occur there. The textile effluent, object of study of this work, comes from a textile industry located in Francisco Beltrão. The state of Paraná is a major producer of pinion bark, and in this way the bark was, used as a biosorbent for the removal of dyes from textile effluents. A chemical treatment was carried out in the shell with sulfuric acid in order to improve the surface area and through analyzes like zero load point and Boehm titration, it was possible to identify that the surface of the shell is predominantly acidic. The bark underwent to a proximate analysis in order to identify the percentages of ash, fixed carbon, total solids and volatile material and the values found were similar to those of other works with the pinion bark. The effluent also underwent characterization analyzes, among them, the series of solids that identified the presence of dissolved salts from the production stage of the company. The COD found for the raw effluent is outside of the standards required by the legislation, but, this analysis was performed on the effluent before undergoing any treatments and the found value of 3016,67 mgO₂/L is in agreement with the COD value of textile effluents. Dilutions of the raw effluent were carried out in order to obtain a calibration curve with the concentration for this effluent. From the experimental planning some parameters that interfere in the adsorption, such parameters are pH = 3 and room temperature. The adsorption kinetics were performed under these conditions, in a bench batch reactor that remained in agitation at 150 rpm's for 24 hours and after this period, the experimental data as adjusted to kinetic models of pseudo 1st and 2nd order. The best fit was the pseudo 2nd orders with R² = 0.9893 and q_{max} = 8.928 mg/g which obtained a greater approximation to the experimental q. The color removal was around 42% in 24 hours under agitation. Because it is a real effluent and with many unknown compounds, it is considered a considerable percentage of removal. However, when conducting the analyzes to verify if the effluent is suitable for the reuse, it can not be applied, since after passing through the adsorption process, the parameters required by the legislation were in disagreement with the values found. New treatment approaches are suggested for the pinion bark in order to obtain a biosorbent with greater adsorption capacity.

Key- words: Textile effluente. Dyes. Pinion of *Araucária*. Biosorption. Reuse

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Etapas do tratamento de efluentes	17
Quadro 2: Comparação de resultados obtidos para as análises físico-químicas	47
Tabela 1: Padrões e limites para lançamento de efluentes.	15
Tabela 2: Requisitos de qualidade da água para uso industrial	18
Tabela 3: Equações utilizadas para sólidos totais.....	33
Tabela 4: Parâmetros 1° planejamento 2 ⁴	36
Tabela 5: Parâmetros 2° planejamento 2 ²	37
Tabela 6: Série de sólidos efluente bruto e condutividade.....	44
Tabela 7: Análises físico química para a casca de pinhão in natura... 46	
Tabela 8: Grupos funcionais presentes na casca de pinhão tratada quimicamente.	53
Tabela 9: Dados do planejamento experimental 2 ⁴ (1).	54
Tabela 10: Dados do planejamento experimental 2 ⁴ (2).	55
Tabela 11: Dados do planejamento experimental 2 ² (3)	56
Tabela 12: Dados do q experimental para a cinética de adsorção.....	60
Tabela 13: Parâmetros obtidos nos ajustes cinéticos.	62
Tabela 14: DQO da cinética.	63
Tabela 15: Resultado da análise de viabilidade para reúso.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Importações e exportações brasileiras de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos.	20
Figura 2: Araucária no sudoeste do Paraná	25
Figura 3: Produção de pinhão em mil toneladas no estado do Paraná.	26
Figura 4: Pinhão da Araucária.	27
Figura 5: Lavanderia Tok D'Água Francisco Beltrão.	28
Figura 6: Saída do efluente – gradeamento (Coleta do efluente).	29
Figura 7: Segundo tanque de despejo do efluente.	29
Figura 8: Tanque equalizador	30
Figura 9: Tanque de decantação	31
Figura 10: Reator utilizado na cinética.....	40
Figura 11: Varredura do efluente	43
Figura 12: Granulometria da casca do pinhão	45
Figura 13: Granulometria da casca de pinhão	45
Figura 14: Resultado da análise do ponto de carga zero	48
Figura 15: Microscopia eletrônica de Varredura para casca de pinhão in natura – a) aumento 60x, b) aumento 200x,	49
Figura 16: Microscopia eletrônica de Varredura para casca de pinhão in natura – c) aumento 500x, d) aumento 500x.	50
Figura 17: Microscopia eletrônica de Varredura para casca de pinhão in natura – e) aumento 2000x.....	51
Figura 18: Espectro de infravermelho da casca de pinhão.	52
Figura 19: Gráfico de Pareto – Planejamento (3).	56
Figura 20: Curva de calibração do efluente	58
Figura 21: Porcentagem de diluição do efluente e remoção de cor.	59
Figura 22: Modelo cinético de pseudo 1° ordem.....	61
Figura 23: Modelo cinético de pseudo 2° ordem.....	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1. EFLUENTE TÊXTIL.....	14
3.1.1 Legislação para efluentes.....	15
3.1.2 Etapas do Tratamento	16
3.1.3. Reúso	17
3.2 CORANTES	19
3.2.1 Classificação dos corantes.....	20
3.3 ADSORÇÃO	21
3.3.1 Cinética de adsorção.....	22
3.3.1.1 Modelo de pseudo primeira-ordem.....	23
3.3.1.2 Modelo de pseudo segunda-ordem.....	23
3.4 BIOSORÇÃO	24
3.4.1 <i>Araucária angustifolia</i>	25
3.6 DESTINAÇÃO FINAL DO BIOSORVENTE	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	28
4.1.1 Sólidos totais do efluente	31
4.1.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	33
4.2 TRATAMENTO DO BIOSORVENTE	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE	37
4.3.1 Análise imediata da casca de pinhão	37

4.3.2 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	38
4.3.3 Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	38
4.3.4 Titulação de Boehm.....	38
4.3.5 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	39
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	39
4.5 VIABILIDADE PARA REÚSO	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	42
5.1.1 Curva de Calibração – DQO.....	42
5.1.2 Análises espectroscópicas	42
5.1.3 Série de sólidos do efluente	43
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE	44
5.2.1 Granulometria.....	44
5.2.2 Análise Imediata	46
5.2.3 Ponto de carga zero (pH_{pzc}).....	47
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.2.5 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	52
5.2.6 Titulação de Boehm.....	53
5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	53
5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	57
5.4.1 Curva de calibração.....	57
5.4.2 Cinética de adsorção	58
6 CONCLUSÃO	65
7 REFERÊNCIAS	67
APÊNDICE A – IMAGENS.....	74

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países com maior disponibilidade de água doce no mundo, detém em torno de 12% do total (ANA, 2017). Porém, com o crescimento da economia e o aumento das produções industriais também cresceu a demanda para a utilização de água nos processos industriais.

As indústrias têxteis como um todo necessitam de grandes quantidades de água para atender suas demandas produtivas. Na indústria têxtil são utilizados no mínimo 150 mil litros de água por dia na produção de um tecido, sendo 88% desse volume descartado como efluente líquido e os 12% restantes são perdidos através da evaporação (BASTIAN, 2009).

São retirados cerca de 70% de água todos os anos dos rios, lagos e aquíferos, sendo uma parte utilizada na irrigação, 20% a indústria e 10% as cidades e residências (MILLER Jr, 2012). A captação de água é realizada em um volume muito grande e o descarte por sua vez, também é efetuado em grandes quantidades. Dessa forma, tanto o consumo de água quanto o descarte do efluente são causas de preocupação, visto que há um problema de escassez e de contaminação, respectivamente.

Os efluentes descartados pelas indústrias têxteis, se despejados sem um tratamento adequado, acarretarão em problemas para o meio aquático que podem ser de diversas naturezas, tais como temperatura elevada, cor, altas concentrações de matéria orgânica, dentre outros.

A indústria têxtil tem a responsabilidade de aplicar um tratamento apropriado ao efluente que ela gera, pois este, quando não recebe um tratamento satisfatório pode ser descartado com amplas concentrações de corantes, prejudicando a comunidade aquática por impedir a entrada de luz necessária para que os organismos realizem os processos biológicos, além disso, há expressiva concentração de compostos químicos que influenciam na qualidade da água do corpo hídrico.

O tratamento biológico é o mais utilizado, porém, este já não é considerado tão eficiente para algumas classes de compostos. A biossorção surge como um processo novo e eficiente, cujo objetivo é reduzir a concentração de cor e matéria orgânica nos efluentes têxteis.

O carvão ativado é o tratamento mais comumente aplicado para remoção de cor dos efluentes. A casca de pinhão é um biossorvente alternativo em que a principal vantagem de sua utilização é o baixo custo. A ideia é aliar eficiência com baixo custo para o tratamento de efluentes têxteis, visando assim uma remoção de poluentes adequada, a fim de não prejudicar o meio ambiente. Além disso, o objetivo é adequar este efluente aos padrões aceitáveis na legislação e propor o reuso deste, com o propósito de diminuir a captação de água para a indústria.

A água reutilizada é cerca de 75% mais acessível do que a água potável e pode ser utilizada, por exemplo, na geração de vapor das caldeiras (BASTIAN, 2009).

Um efluente bem tratado beneficia a indústria e o meio ambiente, visto que se a indústria captar menos pagará um valor inferior por esta retirada e se efetuar um tratamento adequado de acordo com a legislação não haverá problemas de poluição dos corpos hídricos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é verificar a eficiência da casca de pinhão da Araucária como biossorvente para verificar a eficiência na remoção da cor e matéria orgânica de efluente têxtil real, propondo posteriormente o reúso do efluente tratado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente real da indústria têxtil;
- Realizar o tratamento do efluente por biossorção utilizando casca de pinhão da Araucária e um planejamento experimental para verificar os fatores que influenciam na adsorção;
 - Verificar a eficiência que o tratamento proporciona na remoção da cor e matéria orgânica;
 - Estudar a cinética de adsorção e aplicar modelos teóricos aos dados experimentais;
 - Verificar a possibilidade de reúso do efluente tratado.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1. EFLUENTE TÊXTIL

As indústrias têxteis demandam grande quantidade de água para realizar sua produção de tecidos e dessa forma geram uma ampla quantidade de efluente, o qual precisa passar por um processo de tratamento antes de ser descartado no corpo hídrico. De forma mais específica, o consumo de água é maior quando as peças estão na fase de acabamento, que é a lavagem, tingimento e/ou desbotamento. Neste procedimento, uma parte do resíduo que existe no tecido é transferido para a água e assim o efluente final da indústria adquire cor e aspecto diferenciado.

O efluente da indústria têxtil, dentre os efluentes das demais indústrias, é o que mais polui o meio ambiente, devido ao seu alto volume e a grande concentração de poluentes (PEIXOTO *et.al.*, 2013).

De acordo com a Resolução Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430: Efluente é o termo utilizado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos. Esta mesma resolução, dispõe sobre as condições de padrões para lançamento desses efluentes nos corpos receptores.

Carvalho (2013) ressalta que as indústrias devem promover o tratamento dos efluentes a fim de remover quaisquer poluentes de altas concentrações, como por exemplo, compostos tóxicos não biodegradáveis.

Os efluentes têxteis possuem altos teores de DBO, DQO, alcalinidade, salinidade, cor, pH e temperatura, além do corante utilizado na etapa de tingimento dos tecidos, que é o que condiciona cor à água (ZAHARIA; SUTEU, 2012).

Quando lançado no corpo hídrico um efluente ainda com corante, este impede a entrada de luz o que provoca problemas para a vida aquática, pois afeta processos biológicos como a fotossíntese.

Pareceres recentes indicam que cerca de 12% dos corantes sintéticos utilizados na indústria são perdidos durante a fabricação e o processamento e que 20% destes mesmos corantes, entram em contato com o meio ambiente através dos efluentes (KALPANA *et al.*, 2014).

3.1.1 Legislação para efluentes

Após a utilização, os efluentes não podem ser descartados no corpo hídrico sem seguir os padrões conforme estabelece a Resolução Conama n° 430/2011, de forma que seja evitado o lançamento de alguma substância que prejudique o meio ambiente. A cor do efluente é uma característica que deve ser analisada antes do seu lançamento devido a problemas de absorção da luz dificultando a fotossíntese no corpo hídrico.

Os efluentes industriais possuem características variadas quanto as concentrações de cor, assim é mais complexo para quantificá-la (KAMMRADT, 2004).

A resolução n° 70/2009 do Conselho Estadual do Meio Ambiente – Cema, é uma resolução do estado do Paraná que estabelece parâmetros de lançamento de efluentes de indústria têxtil.

A tabela 1, descreve os padrões que devem ser seguidos de acordo com a resolução Conama n° 430/2011 e a Cema n° 70/2009.

Tabela 1: Padrões e limites para lançamento de efluentes.

Parâmetros	Conama 430/2011	Cema 70/09
pH	5-9	5-9
DBO ₅ ¹	Remoção mínima de 60%	50 mg/L
DQO ²	-	200 mg/L
Temperatura	Inferior a 40°C	-
Toxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i>	-	8 FTd ³
Toxicidade aguda <i>Vibrio fischeri</i>	-	8 FTbl ⁴

Fonte: Adaptado de Conama n° 430/2011 e CEMA 70/2009.

- 1 - DBO: Demanda bioquímica de oxigênio.
- 2 - DQO: Demanda química de oxigênio.
- 3 - FTd: Fator de toxicidade para *Daphnia magna*.
- 4 - FTbl: Fator de toxicidade para *Vibrio fischeri*.

3.1.2 Etapas do Tratamento

Para que o tratamento do efluente se torne eficaz e obtenha os padrões de lançamentos exigidos por lei, é necessário que ele passe por algumas etapas no início do tratamento. Os processos físico-químicos são indicados para remover os poluentes orgânicos, cor, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas, dentre outros. Para o efluente industrial a eficiência da remoção vai depender das características do efluente (NUNES, 2012).

As fases para o tratamento do efluente podem ser classificadas em tratamento preliminar, primário, secundário, terciário ou avançado (NUNES, 2012). No tratamento preliminar há uma remoção dos sólidos grosseiros e flutuantes que acompanham o efluente através do gradeamento que retém esse material. Já no tratamento primário há a remoção da matéria orgânica em suspensão e também parte da DBO (NUNES, 2012).

O tratamento secundário tem por objetivo remover os sólidos inorgânicos e nessa fase há a remoção da DBO quase que em sua totalidade e o tratamento terciário ou avançado é aplicado, por exemplo, quando se deseja um efluente livre de cor e neste caso se enquadra a adsorção (NUNES, 2012). O quadro 1 descreve de forma simplificada essas etapas dos tratamentos e seus processos.

Quadro 1: Etapas do tratamento de efluentes

Etapas do tratamento	Processos
Preliminar	Gradeamento Desarenadores Decantação Caixa de retenção de óleo e gordura Peneiras
Primário	Decantação simples ou primária Reatores anaeróbios com baixa eficiência Flotação Neutralização Precipitação química com baixa eficiência
Secundário	Processos de lodos ativados Lagoas de estabilização (exceto lagoa anaeróbia única) Reatores anaeróbios com alta eficiência Lagoas aeradas Filtros biológicos Precipitação química com alta eficiência
Terciário ou Avançado	Adsorção em carvão ativado (ou adsorventes alternativos) Osmose reversa Eletrodialise Troca iônica Filtros de areia Oxidação química

Fonte: Adaptado de Nunes (2012) e Oliveira (2015).

3.1.3. Reúso

A demanda de água das indústrias têxteis em seus processos é ampla. Desta forma, aplicar o reúso do efluente que é gerado é uma excelente alternativa de economia.

Por reúso, entende-se o aproveitamento de águas que já foram utilizadas mais que uma vez, a fim de suprir as necessidades em outros processos e até mesmo no processo primário (MANCUSO; SANTOS, 2003).

O reúso pode ser aplicado de forma potável ou não potável. Para a indústria têxtil se aplica a forma não potável.

Reúso não potável abrange algumas modalidades e dentre estas o reúso para fins industriais, em que a água é utilizada em processos, atividades industriais, refrigeração, caldeiras, etc (CNRH, 2005; MANCUSO *et.al.*, 2003).

A resolução n° 54/2005 do Conselho Nacional dos Recursos Hídricos (CNRH) estabelece outras providências que devem ser tomadas antes de aplicar o reúso da água e enfatiza que a prática do reúso não exige o produtor da licença ambiental.

O Manual de orientações para o setor industrial – Conservação e reúso da água, estabelece alguns requisitos que a água de reúso deve ter para fins industriais. Tais requisitos aplicados a indústria têxtil são descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Requisitos de qualidade da água para uso industrial

Processo	Cor (UH¹)	Dureza (CaCO₃) mg/L	pH	Ferro (Fe)	SST² (mg/L)	SDT³ (mg/L)	Manganês (Mn) (mg/L)
Engomagem	5	25	6,5- 10,0	0,3	5	100	0,05
Lavagem	5	25	3,0 – 10,5	0,1	5	100	0,01
Branqueamento	5	25	2,0 – 10,5	0,1	5	100	0,01
Tingimento	5	25	3,5 – 10,0	0,1	5	100	0,01

Fonte: Adaptado de Manual de orientações para o setor industrial

1 – UH: Unidade de Hazen.

2 – SST: Sólidos suspensos totais.

3 – SDT: Sólidos dissolvidos totais.

3.2 CORANTES

Os corantes já eram utilizados pelo homem cerca de 4000 anos atrás. Onde eram extraídos de plantas, árvores e até de alguns insetos. A partir daí eles eram aplicados na confecção de ornamentos pessoais, decoração, pinturas e em especial nos tecidos (DIAS, 2014).

As cores sempre chamaram a atenção da sociedade, algumas pelo brilho, outras pela tonalidade, desta forma passaram a fazer parte da produção de tecidos. Dentre os corantes mais usuais, o da cor azul foi o pioneiro, sendo o mais usado no tingimento dos jeans.

O corante da cor azul, conhecido como índigo é obtido através da fermentação das folhas frescas da planta *Indigofera Suffruticosa*, a qual compreende mais de 200 espécies nativas e cultivadas em diversos países, dentre eles, no Brasil e na Austrália (DIAS, 2014).

Neste contexto histórico há ainda muitos outros países que utilizavam os corantes para tingir seus tecidos e demais objetos, dentre estes pode-se citar a civilização da Mesopotâmia no Egito, Grécia, Roma e América Central.

Com o passar do tempo e o aumento da procura pelo uso dos corantes, os pesquisadores da época começaram a fazer experimentos e testar novas cores, através de misturas. Destas pesquisas, surgiu o corante amarelo que foi o primeiro corante sintético, produzido através do ácido pícrico feito a partir de uma reação do índigo com o ácido nítrico e descoberto por Woulfe em 1771 (DIAS, 2014).

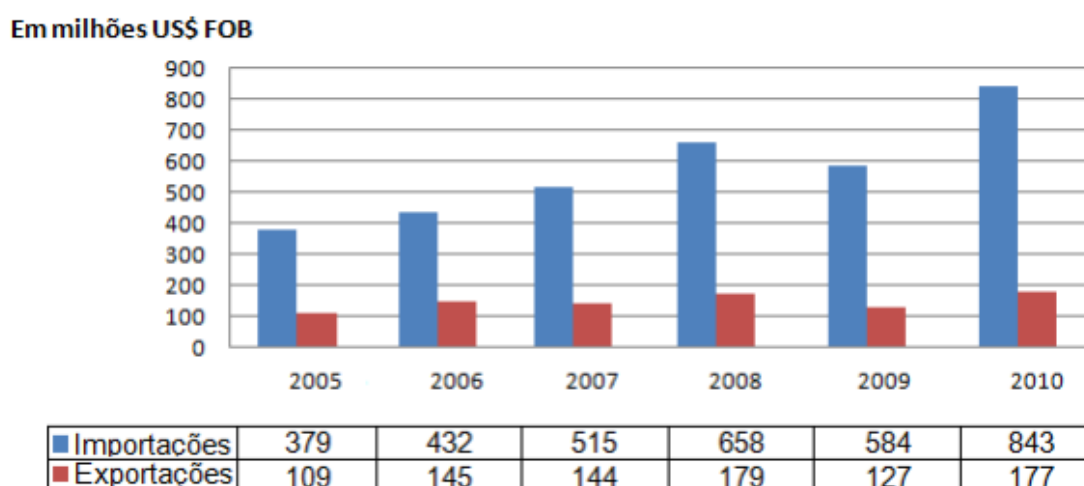
A história conta também com a participação do pesquisador químico William Henry Perkin (1838 – 1907) que iniciou suas averiguações através da síntese da quinina. Perkin utilizou a anilina e a tratou com dicromato e potássio e com essa mistura obteve um precipitado preto. No entanto quando ele foi efetuar a lavagem com metanol, foi possível isolar uma cor a qual ele deu o nome de malva e assim patenteou-a com o nome de corante, surgindo no ano de 1856 o primeiro corante sintético.

A descoberta do corante sintético foi um passo crucial para que as empresas investissem ainda mais no seu crescimento econômico, visto que ele tingia muito bem seda e lã.

A busca por corantes sintéticos se deu de uma forma rápida visto que este era mais confiável e coloria com mais eficiência. O baixo preço e a uniformidade de cores que os corantes sintéticos garantiam aos produtos, fez com que estes substituíssem o uso dos corantes naturais gradativamente (PRADO, 2004).

Os corantes apresentam características de intensa concorrência, a produção é em larga escala e há a dependência de matérias primas e tecnologia importada (ABIQUIM, 2011). A Figura 1 mostra em milhões as importações e exportações brasileira de corantes.

Figura 1: Importações e exportações brasileiras de corantes, pigmentos e



branqueadores ópticos.

Fonte: Abiquim, 2011.

3.2.1 Classificação dos corantes

A classificação dos corantes é diversificada, podendo ser classificados pela sua composição química, aplicação, solidez, quanto a exposição a luz, etc. A classificação a seguir segue o padrão adotado pelo *Colour index*, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists*, em parceria com a *Association of Textile Chemists and Colorists* (BASTIAN et al, 2009):

a) Corantes à tina (VAT DYES): São subdivididos em dois grupos, um destes são insolúveis em água e ambos os grupos possuem o grupo cetona. Para solubilizá-los, é necessária uma solução alcalina e o produto obtido a partir

desta solução recebe o nome de LEUCO. A partir daí, o grupo cetona reduz e passa a ter afinidade com a fibra celulósica. Um exemplo de corante nesta classificação é o índigo, por ser um indigóide.

b) Corantes reativos: São solúveis em água. Formam ligação covalente com a hidroxila (OH) das fibras celulósicas e de acordo com Royer (2008) possuem grupos cromóforos e grupo clorotriazinila como grupos reativos. O grupo cromóforo é responsável por dar a cor ao produto.

c) Corantes dispersos ou plastosolúveis: São insolúveis em água e não iônicos e possuem afinidade com aquelas fibras que por sua vez também são insolúveis em água, ou seja, hidrofóbicas.

d) Corantes diretos: Utilizados para tingir algodão, são aniônicos e possuem afinidade com a celulose.

e) Corantes ácidos: Solúveis em água e aniônicos. Fazem ligações com fibras e geralmente são utilizados para tingir couro, cosméticos, dentre outros produtos, pois possuem uma ampla coloração no que se refere ao tipo de tingimento e solidez.

f) Corantes catiônicos: São solúveis em água, fazem ligações iônicas e possuem o grupo amino (NH_2). Aplicados em fibras acrílicas, como a lã e seda por proporcionarem cores vivas e com boa solidez (BASTIAN, 2009).

g) Corantes ao enxofre (Sulfurosos): São insolúveis em água e semelhantes ao corante à tina, pois primeiramente devem ser reduzidos até adquirir uma forma solúvel e quando chegam ao processo final do tingimento são transportados à sua forma original. Não resistem muito ao cloro, mas possuem boa solidez à luz.

h) Corantes naturais: São os primordiais, aqueles obtidos através de substâncias vegetais e/ou animais e que não envolvem processos químicos. Muitos são utilizados até os dias de hoje.

3.3 ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é descrito como uma operação unitária que envolve o contato entre o sólido e um fluido, ocorrendo uma transferência de massa do líquido para a superfície do sólido. São duas etapas as quais o sólido

e o fluido se separam de forma diferenciada e há uma propensão de que um se acumule na superfície do outro (BLANCO, 2001).

Para explicar como ocorre a adsorção, Ruthven (1984) esclarece que para ocorrer a adsorção física, existem duas forças envolvidas: as forças de Van der Waals e as eletrostáticas, que constituem a polarização, dipolo e ainda interações que podem ser quadruplicadas.

Forças de Van der Waals são interações em que a aproximação máxima de orbitais π do corante e da molécula da fibra, ocorrem de tal modo que estas moléculas dos corantes são dispostas de forma bem fixa sobre a fibra. Nesta ocasião, ocorre uma afinidade entre a molécula e a fibra, porém não há a formação de uma ligação (GUARATINI; ZANONI, 1999).

A adsorção pode ser dividida em adsorção física e química. Adsorção física também é conhecida como fisissorção e neste processo as camadas do fluido e do soluto se sobrepõem, já na adsorção química há a formação de apenas uma camada adsorvida (FOUST, 1982).

As forças eletrostáticas contribuem de forma significativa apenas quando são utilizados adsorventes tais como os zeólitos¹ que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção pode ser descrita como a velocidade que fará as substâncias mudarem da fase líquida (adsorbato), para a fase sólida (adsorvente). Este fenômeno é utilizado para verificar a eficácia do adsorvente for utilizado no processo de tratamento (BLANCO, 2001).

A cinética de adsorção ainda pode ser definida como a velocidade de remoção do soluto e esta dependerá das características físicas e químicas do adsorbato (SOUZA, 2009).

Estudar a cinética de adsorção é importante para descrever a taxa de captação das moléculas sobre o adsorvente e é ela quem vai determinar o tempo

¹ Zeólitos são silicoaluminatos cristalinos de estrutura tridimensional que apresentam uma porosidade regular de dimensões que podem ser comparadas as de moléculas orgânicas (Vilar, 2006).

de residência necessário para o sistema de adsorção ocorrer sobre o adsorvente (SCHIMMEL, 2009).

3.3.1.1 Modelo de pseudo primeira-ordem

O modelo de pseudo primeira-ordem, também conhecido como equação cinética de Lagergren, é o modelo utilizado para verificar como ocorre a adsorção, descrevendo o processo entre o adsorvato e a superfície (ROYER, 2008).

O modelo de equação é descrito a seguir de acordo com Pino (2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t)$$

(1)

Integrando a equação por integral definida, ou seja, de $t=0$ a $t-t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$ obtém-se:

$$\log\left(\frac{q}{q-q_t}\right) = \frac{k_1}{2,303}t \quad (2)$$

Em que,

q é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg/g);

q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg/g);

k_1 é a constante de velocidade da adsorção (1/min).

Para que a equação 2 fique de forma linear, basta reorganizá-la como mostra a Equação 3.

$$\log(q_{max} - q_t) = \log(q_{max, calc}) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (3)$$

Se houver uma interceptação no gráfico por uma linha reta $\log(q-q_t)$ contra t , é um indicativo de que este modelo cinético poderá ser aplicado no modelo de adsorção.

3.3.1.2 Modelo de pseudo segunda-ordem

Este modelo representa todo o comportamento do processo de adsorção (PINO, 2005). E pode ser demonstrado pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q - q_t)^2 \quad (4)$$

Em que,

k_2 é a constante de velocidade da reação ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Integrando a equação dentro dos limites de $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q=q_t$ e obtém-se:

$$\frac{1}{q-q_t} = \frac{1}{q} + k_2 t \quad (5)$$

A equação após a integração pode ser rearranjada para se obter q_t :

$$q_t = t / \left(\frac{1}{k_2 q^2} + \frac{t}{q} \right) \quad (6)$$

Se linearizar a equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 x q^2_{max,calc}} + \frac{1}{q_{max,calc}} x t \quad (7)$$

Caso o processo se aplique a este modelo de segunda ordem, o gráfico de t/q_t em função de t da equação 7, fornecerá uma relação linear em que q e k_2 podem ser calculados a partir do coeficiente angular e do linear a partir do gráfico (PINO, 2005).

3.4 BIOSSORÇÃO

Biossorção é um processo de adsorção, com o diferencial de que o biossorvente utilizado para remoção do soluto, geralmente é proveniente de matérias biológicas. É uma tecnologia recente, a qual aplica estes materiais para remoção e recuperação de efluentes contaminados. Inicialmente, a biossorção era empregada apenas na remoção de metais pesados de soluções através da adsorção (PINO, 2005).

A eficiência que alguns materiais biológicos têm de acumular resíduos gerados pelos efluentes é uma alternativa ao tratamento destas águas residuais, além de ser uma técnica com maior viabilidade econômica e que vai proporcionar uma utilização de um resíduo. Porém, para que seja aplicada a biossorção em proporção industrial, é necessário analisar as características químicas e físicas da solução e do biossorvente (ARAÚJO, 2011).

Neste contexto, o presente trabalho tem o objetivo utilizar a casca do pinhão da Araucária como um biossorvente alternativo ao tratamento de efluentes de uma indústria têxtil e verificar a capacidade que este biossorvente

possui de reter o corante do efluente, bem como a viabilidade desta água para reúso.

3.4.1 *Araucária angustifolia*

A *Araucária angustifolia* é uma gimnosperma, da família Araucariaceae, podendo atingir até 52 metros de altura. São espécies do hemisfério sul e abrangem o Sul e sudeste do Brasil e também o leste da Argentina. Na época de sua floração a *Araucária* produz cachos cobertos por escamas que são as pinhas (ROYER, 2008).

Ao longo de sua vida que pode chegar a 200 anos, a *Araucária* pode produzir cerca de 40 pinhas/ano. A Figura 2 abaixo mostra uma *Araucária* no estado do Paraná.

Figura 2: *Araucária* no sudoeste do Paraná



Fonte: próprio autor

As maiores populações de *Araucaria angustifolia* ocorrem no sul do Brasil, uma vez que preferem temperaturas que entre 12°C a 18°C e suportam geadas de até -10°C. Assim, ela é caracterizada como uma espécie de clima temperado e para que tenha um bom desenvolvimento, precisa de um solo fértil e profundidade, devido ao tipo de sua raiz, e necessita de solos profundos por reter altos níveis de umidade (SILVA et al., 2001).

Os pinhões são as sementes da *Araucaria angustifolia* e possuem de 3 a 8 cm de comprimento, por 1 a 2,5 cm de largura e seu peso médio é de 8,7 g (CARVALHO, 2002). No Brasil, todos os anos, são descartadas cerca de 15 toneladas de casca de pinhão (ROYER, 2008).

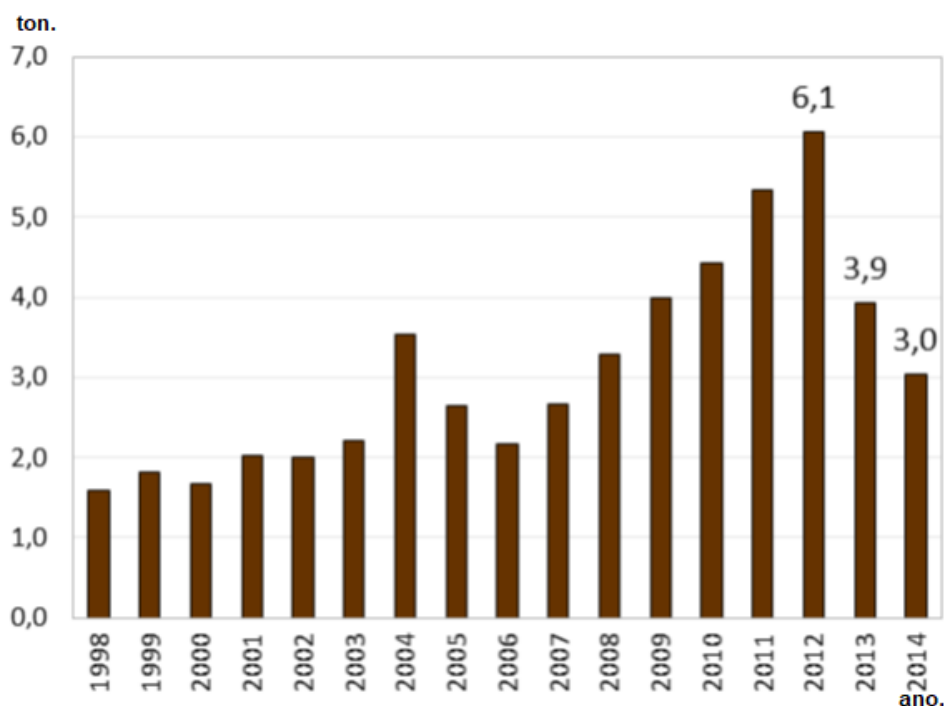
A comercialização do pinhão é denotada por um baixo grau de industrialização e este fator se dá por dificuldades relacionadas a aspectos culturais, sazonalidade e quantidade produzida do produto (CONAB, 2014).

A sazonalidade se explica pelo fato da produção e consumo do pinhão ser maior nos períodos de março a junho e nos demais meses o volume de seu consumo ser menor. Há ainda a questão que a *Araucaria angustifolia* produz consideravelmente durante dois ou três anos e nos dois ou três anos seguintes essa produção é reduzida de forma gradativa (CONAB, 2014).

O consumo do pinhão é em maior escala nos estados do Sul do Brasil, sendo o Paraná o estado de maior produção, com cerca de 3.500 toneladas no ano de 2014 de acordo com o IBGE (2014).

A Figura 3 abaixo mostra a produção de pinhão em toneladas no estado do Paraná

Figura 3: Produção de pinhão em mil toneladas no estado do Paraná.



Fonte: SEAB/DERAL, 2015.

Com base nestas informações, é possível salientar que uma grande produção de pinhão gera uma grande quantidade de cascas que não são aproveitadas.

O tempo de decomposição da casca do pinhão é elevado, desta forma, este resíduo pode ser aplicado como uma alternativa para o tratamento de efluentes por bioadsorção. Estudos recentes como o de Cardoso (2010) e Neubauer et al (2014) mostram que a casca de pinhão pode ser utilizada para a remoção de cor no efluente. Inclusive, este é o tema deste trabalho, visando a aplicabilidade deste resíduo na remoção de corantes e oferecendo uma finalidade à enorme quantidade de cascas que são descartadas todos os anos no Brasil. A Figura 4, mostra como são as sementes de pinhão.

Figura 4: Pinhão da Araucária.



Fonte: Embrapa, 2014.

3.6 DESTINAÇÃO FINAL DO BIOSSORVENTE

Após o processo de adsorção, o bioadsorvente deve passar por ciclos de dessorção/adsorção até atingir a sua capacidade máxima. Não sendo mais possível a sua reutilização, o mesmo pode ser direcionado ao seu destino final que é a incineração, que é aplicada quando não é mais possível utilizar o material bioadsorvente.

Incineração ou Combustão é um processo de queima controlada do material e ocorre em temperaturas de 800°C a 1000 °C (PINTO, 2013).

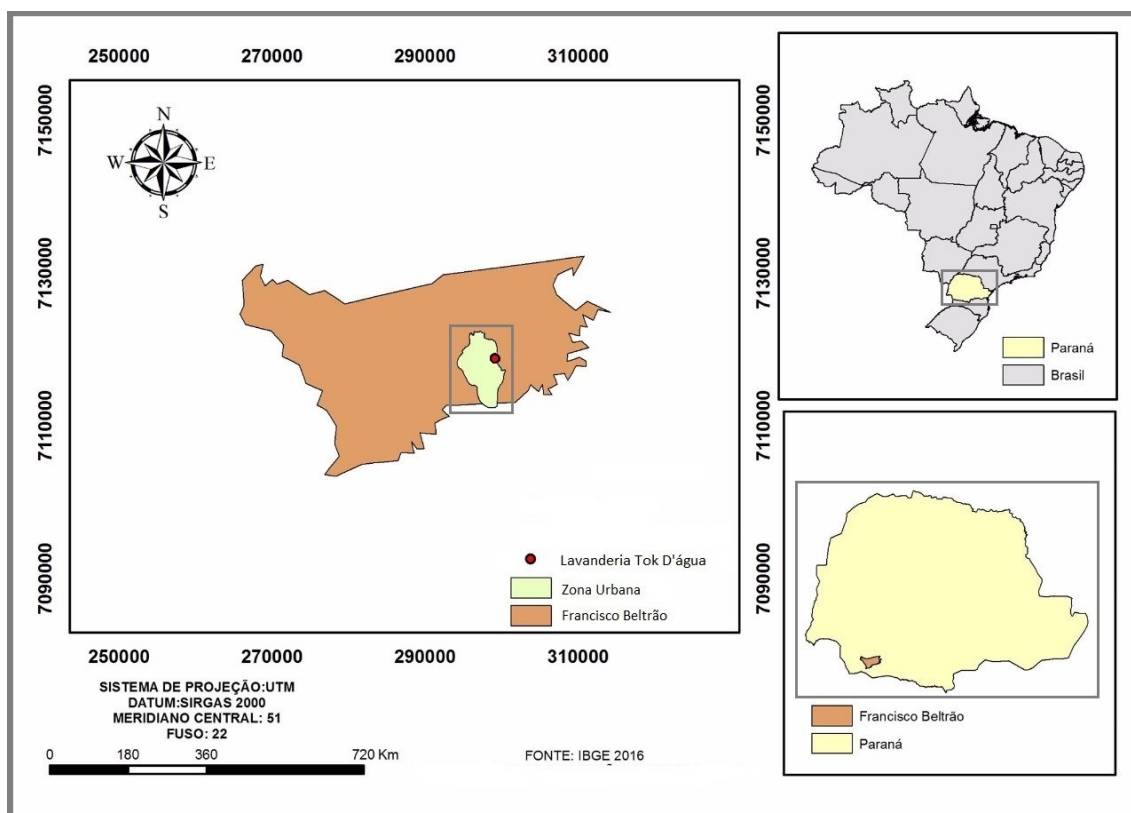
4 MATERIAL E MÉTODOS

As análises foram realizadas no laboratório de Química, Físico-Química e no laboratório de Águas do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Campus Francisco Beltrão.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente foi cedido pela empresa LAVANDERIA TOK D'ÁGUA, localizada na cidade de Francisco Beltrão –PR, conforme mostra a Figura 5. E coletado da etapa do gradeamento (Figura 6).

Figura 5: Lavanderia Tok D'Água Francisco Beltrão.



Fonte: IBGE, 2016.

A empresa realiza serviços de desengomagem de tecidos, lavagem, amaciamento e tingimento. Sendo a lavagem o serviço executado de forma mais frequente.

Para a lavagem, a empresa utiliza equipamentos com capacidade de até 5.000 peças por dia e o consumo de água é de aproximadamente 250.000 litros/dia. É realizado o tingimento em diferentes colorações. Um dos corantes mais utilizados é o corante sulfuroso que possui boa solidez na água, além de possuir um preço acessível.

A lavagem é o serviço de maior demanda, devido a isso, o efluente da empresa possui uma coloração azul escuro, além de muitos fios e tampinhas que são despejados juntos. As principais etapas de tratamento da indústria são ilustradas nas Figuras 6, 7, 8 e 9.

Figura 6: Saída do efluente – gradeamento (Coleta do efluente).



Fonte: próprio autor

Figura 7: Segundo tanque de despejo do efluente.



Fonte: próprio autor

Deste segundo tanque, o efluente segue para um tanque equalizador (Figura 8), cuja finalidade é uniformizar a vazão do efluente.

Figura 8: Tanque equalizador



Fonte: próprio autor

Após passar por estes três primeiros tanques, o efluente é destinado a um tanque de decantação (Figura 9) e para que o material sólido seja decantado, é adicionado policloreto de alumínio – PAC, que é um coagulante catiônico, e sua principal função é clarificar o efluente, além de elevar a velocidade da decantação (COLINA QUIMICA NACIONAL – CQN, 2012).

Figura 9: Tanque de decantação



Fonte: próprio autor

A empresa utiliza ácido sulfúrico para corrigir o pH, no entanto, o pH de saída é bastante alcalino, fica em torno de 9.0.

Realizou-se a varredura do efluente em espectrofotômetro marca FEMTO, modelo 800 XI, na faixa de comprimento de onda 200 a 900 nm e para uma melhor caracterização, serão realizadas as análises laboratoriais, de sólidos totais, demanda química de oxigênio (DQO), oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica e pH.

4.1.1 Sólidos totais do efluente

As análises de sólidos totais do efluente foram realizadas no laboratório de química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão e os materiais utilizados foram os seguintes:

- Cápsula de porcelana, Banho Metabólico Dubnoff SL 165 (Marca Solab), papel filtro, forno mufla, balança analítica, proveta e estufa.

Para determinar os sólidos totais, as cápsulas foram secas em forno mufla a 550°C por uma hora e após esfriar em dessecador foram pesadas na balança analítica. Em seguida, transferiu-se 100 ml da amostra de efluente e a cápsula permaneceu em banho maria (90°C) até a completa secagem da amostra. Após esfriá-la no dessecador, foi realizada a pesagem e através da Equação 8, o cálculo de sólidos totais foi obtido.

$$ST = \frac{(A-B) \times 1000}{V} \text{ (mg/l)} \quad (8)$$

Em que: A = peso da cápsula mais resíduo seco à 103°C, em g.

B = peso da cápsula vazia, em g.

V = volume da amostra, em litros.

Na sequência a cápsula foi levada ao forno mufla a 550°C por uma hora e após esfriá-la no dessecador foi novamente pesada e desta forma através da equação 9 obteve-se os sólidos totais fixos (STF).

$$STF = \frac{(C-B) \times 1000}{V} \text{ (mg/l)} \quad (9)$$

Em que: C = peso da cápsula mais sólidos, após ignição à 550 °C, em g.

B = peso da cápsula, seca e limpa, em g.

V = volume da amostra, em litros.

A determinação dos sólidos totais voláteis (STV) é obtida através da porção que se perde durante a queima na mufla e para obter o valor utilizou-se a Equação 10.

$$STV = ST - STF \text{ (mg/l)} \quad (10)$$

Para determinar os sólidos suspensos totais, sólidos suspensos fixos e sólidos suspensos voláteis, foi pesado um papel filtro e após filtrou-se 100 ml da amostra. O papel foi para a estufa a 105°C e após sua secagem completa, foi

pesado novamente em balança analítica. Os resultados de SST, SSFe SSV foram obtidos através das Equações 11 e12 respectivamente:

$$SST = \frac{(D-F) \times 1000}{V} \quad (\text{mg/l}) \quad (11)$$

Em que: D = peso do filtro mais sólidos, em g.

F = peso do filtro seco e limpo, em g.

V = volume da amostra em litros.

$$SSF = \frac{(E-F) \times 1000}{V} \quad (\text{mg/l}) \quad (12)$$

Em que: E = peso do filtro mais sólidos após ignição à 550 °C, em g.

F = peso do filtro seco e limpo, em g.

V = Volume da amostra, em litros.

As equações utilizadas para a determinação dos sólidos suspensos voláteis, sólidos dissolvidos totais, sólidos dissolvidos fixos e sólidos dissolvidos voláteis estão representadas na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3: Equações utilizadas para sólidos totais

Parâmetro	Equação
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	SSV = SST - SSF (mg/l) (13)
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	SDT = ST - SST (mg/l) (14)
Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)	SDF = STF – SSF (mg/l) (15)
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)	SDV = STV - SSV (mg/l) (16)

Fonte: Próprio autor.

4.1.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para degradar pelo método químico a matéria orgânica. Quando comparada com a DBO⁵ que leva 5 dias para que se obtenha os resultados de diferença de OD medidos antes e após a incubação, a DQO possui vantagem em relação ao tempo de análise, cerca de 2 a 3 horas (NUNES, 2012).

A metodologia utilizada para as análises de DQO será o método colorimétrico de refluxo fechado conforme apresentado no *Standard Methods For the Examination of Water and Wasterwater*, 2012.

Neste método haverá a oxidação em meio ácido, adicionando ácido sulfúrico concentrado. O método do refluxo fechado faz com que os compostos orgânicos voláteis sejam condensados e voltem para a conseguinte oxidação, adiciona-se sulfato de prata ao ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio. Desta forma não há interferência pela presença de cloretos.

As amostras devem ser coletadas em frasco de vidro ou polipropileno e devem seguir para análise o quanto antes possível. As soluções utilizadas foram preparadas como segue:

Solução digestora: Foi adicionado 500 mL de água destilada e 10,216 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) seco a 150° por 2h, 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e 33,3 g de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$). Os reagentes foram dissolvidos, esfriados e a solução foi diluída para 1000 mL.

Ácido sulfúrico reagente: Foi adicionado 5,06 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) em 500 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitou-se lentamente, mantendo a solução em repouso por um ou dois dias para que a dissolução fosse completa. Padrão de biftalato de potássio DQO teórica de 500 mg O_2/L : O biftalato de potássio foi seco previamente a $110^\circ C$ por 1h e 0,425 g de $KHC_8H_4O_4$ foi dissolvido em 1000 mL de água destilada (DQO teórica de 500 mg O_2/L).

Para preparar a curva de calibração, inicialmente foi adicionado no tubo de ensaio a solução digestora, em seguida o volume do ácido sulfúrico, água destilada e a solução de biftalato de potássio, respectivamente. Em seguida, os tubos foram tampados e invertidos 5 vezes cada um para que a mistura fosse completa. Após, as amostras foram colocadas para digerir no bloco digestor a $150^\circ C$ por 2 horas. Transcorrido este tempo, foram retiradas do bloco para esfriar até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, o espectrofotômetro foi zerado com o branco no comprimento de onda de 600 nm e foi realizada a leitura da absorbância de cada amostra preparada.

Subsequentemente, foi realizada a análise, na qual foi colocado 2,5 mL de amostra no tubo de ensaio com tampa e adicionado 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico.

Os resultados de DQO serão obtidos através da Equação (9), em que a DQO é calculada através dos valores alcançados na curva da calibração e multiplicados pela absorbância.

$$C_{DQO}, \text{ mg O}_2/\text{L} = A_{\text{curvacalibração}} * \text{Abs } 600\text{nm} \quad (9)$$

4.2 TRATAMENTO DO BIOSORVENTE

Inicialmente a casca de pinhão passou por secagem na estufa. Posteriormente, foi realizado o teste de granulometria da casca em peneiras de diferentes tamanhos (9, 16, 24, 28, 32, 42 e 115 mesh), obtendo-se frações de menor tamanho para as demais análises. A massa de casca de pinhão que permaneceu sobre cada peneira foi contabilizada. Foi feito um gráfico de massa por malha da peneira a fim de utilizar a porção e representar a granulometria mais adequada para a adsorção. Na sequência a casca passou por um processo de moagem em liquidificador industrial com o propósito de diminuir mais o tamanho das partículas. É importante realizar a granulometria da casca visto que quanto menor o tamanho da partícula, melhor será a área superficial para que ocorra a adsorção.

O tratamento ácido da casca de pinhão foi realizado para verificar a capacidade de adsorção do biosorvente com a interferência química, a metodologia que foi utilizada encontra-se no trabalho de Leon (2015).

Em um *béquer* foi adicionado 1L de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) a 0,5 mol/L, juntamente com 25 g da casca de pinhão sob agitação a 200 rpm por 3 horas. Passado este período, o produto foi filtrado e lavado com água destilada até atingir um pH em torno de 4. Em seguida, o material foi levado a estufa e seco a 60°C, até obter peso constante.

A casca foi testada em relação a adsorção após passar pelo tratamento para verificar a capacidade de remoção do corante.

Após o tratamento químico foi realizado o planejamento experimental, inicialmente fatorial 2⁴. A Tabela 4 descreve os parâmetros que foram analisados.

Tabela 4: Parâmetros 1° planejamento 2⁴

Variável	Nível (-)	Nível (+)	Central (*)	
pH	3	11	7	
Biomassa (g)	0,25	0,75	0,5	
Agitação	100	200	150	
Temperatura (°C)	25	45	35	

Experimento	Variáveis			
	pH	Biomassa (g)	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)
1	-	-	-	-
2	+	-	+	-
3	-	-	+	-
4	+	-	+	-
5	-	+	-	-
6	+	+	-	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	-	+	+
12	+	-	+	+
13	-	+	-	+
14	+	+	-	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+
17	*	*	*	*
18	*	*	*	*
19	*	*	*	*

Fonte: Próprio autor

A amostra permaneceu sob agitação durante 24 horas de acordo com as condições descritas na Tabela 4, variando-se o pH, agitação, quantidade de biomassa e a temperatura. O objetivo dessa variação nos parâmetros foi verificar em qual deles a casca de pinhão melhor se adequa para a adsorção.

Posteriormente testou-se um planejamento fatorial 2². A Tabela 5 expõe os parâmetros avaliados neste planejamento.

Tabela 5: Parâmetros 2° planejamento 2²

Variável	Nível (-)	Nível (+)	Central (*)
pH	3	11	7
Biomassa (g)	0,25	0,75	0,5
	Variáveis		
Experimento	pH	Biomassa (g)	Replicata
1	-	-	
2	+	-	
3	-	+	
4	+	+	
5	*	*	2

Fonte: Próprio autor

As amostras permaneceram em agitação de acordo com estes parâmetros, com o intuito de verificar qual dos planejamentos oferece as melhores condições para que ocorra a adsorção e por sua vez, qual apresentará resultados mais significativos para a remoção do cor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

Para a caracterização da casca do pinhão foi efetuada a análise imediata (teor de umidade, carbono fixo, cinzas e material volátil), análise do ponto de carga zero, Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), titulação de Boehm e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.3.1 Análise imediata da casca de pinhão

A análise imediata foi realizada no LEMA - Laboratório de Energia e Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC.

Utilizou-se um analisador termogravimétrico TGA modelo DTG-60 da empresa Shimadzu, Japão. A metodologia utilizada foi a norma ASTM E1131, adaptada por Domenico (2013). Foram realizados testes de teor de sólidos voláteis, teor de umidade, carbono fixo e cinzas.

4.3.2 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero ocorrerá quando a carga da superfície do biossorvente for nula. Neste ponto as cargas positivas e negativas são iguais, denominando - se ponto de carga zero.

Schimmel (2010) também descreve o pH_{PCZ} como o ponto em que o pH inicial cruza com o pH final.

A metodologia utilizada como referência para determinar o ponto de carga zero foi a de Schimmel (2010) que é um processo em batelada. Foi misturado 50 mg do biossorvente em 100 mL de solução aquosa em diversos valores de pH ajustados utilizando HCl ou NaOH 0,1 mol/L, entre 2 e 12. Agitou-se as soluções em shaker a 150 rpm por um período de 24 horas. Posteriormente, mediu-se o pH das soluções após a agitação e plotou-se um gráfico constando o pH inicial versus o pH final. O ponto no gráfico que representar um equilíbrio entre esses valores é o ponto de carga zero (SONAI, 2012).

4.3.3 Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

As análises de FTIR foram realizadas no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba. O espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier utilizado foi um (Ft-IR), Varian 640-IR. Através desta análise é possível compreender os grupos funcionais que estão na camada do adsorvente (SONAI, 2012).

4.3.4 Titulação de Boehm

A titulação pelo método de Boehm forneceu a identificação dos grupos funcionais básicos e ácidos que estão na superfície do adsorvente.

A metodologia abaixo foi adaptada de Leon (2015) e Pereira e Giacomoni (2015). Utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), para neutralizar grupos ácidos presentes e o HCl para os básicos.

A realização da titulação de Boehm se deu pela adição de 10 g da amostra do biossorvente em erlenmeyers contendo 100 mL de 0,1 mol/L: NaOH, Na_2CO_3 ,

NaHCO₃ e HCl. Os frascos foram fechados e agitados em Shaker por 24 horas a 150 rpm. Após este período, as soluções foram filtradas e 10 mL de cada amostra foi titulada com HCl 0,1mol/L ou NaOH, ambos padronizados.

4.3.5 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba. O equipamento utilizado foi um microscópio marca Zeiss e modelo EVO/MAI 15.

Através da microscopia eletrônica de varredura é possível compreender as correlações microestrutura, ou seja, defeitos e propriedades, bem como prever as propriedades do material quando estas correlações forem determinadas (MALISKA, s/d).

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Este experimento foi realizado para verificar a quantidade de corante que o material consegue adsorver em função do tempo.

O experimento foi realizado em um reator em batelada para bancada como mostra a Figura 10. O reator possui três entradas, onde em cada uma delas foram colocados respectivamente, o agitador, o eletrodo de pH e a seringa com a finalidade de retirar a solução no intervalo de tempo estipulado.

Adicionou-se 5 gramas de biomassa para 1 litro de efluente. O pH da solução foi corrigido até o valor 3 e a temperatura foi mantida em temperatura ambiente, cerca de 25°C. O experimento ficou em agitação em torno de 150 rpm, durante 24 horas e com controle de pH. As amostras foram inicialmente coletadas em intervalos a cada 30 minutos e posteriormente realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro marca FEMTO, modelo 800 XI.

A curva de calibração foi realizada, a fim de obter a concentração do efluente. Por se tratar de um efluente real e a concentração original do corante ser desconhecida, pois no efluente há uma mistura de vários corantes, além de outras substâncias orgânicas de grande complexidade, foi utilizada uma metodologia que está disponível em SILVA et al (2016).

O efluente bruto foi considerado como 100% de concentração e foram realizadas diluições de 0% a 90%. Após essas diluições, foi efetuada a leitura da absorbância das amostras no espectrofotômetro. De posse dos dados, construiu-se a curva de calibração e com a equação da reta encontrada foram calculados os dados de porcentagem de diluição e remoção do corante.

Figura 10: Reator utilizado na cinética



Fonte: Próprio autor

4.5 VIABILIDADE PARA REÚSO

Para verificar a viabilidade do reúso da água conforme a Resolução nº 54/2005 do CNRH, é necessário que o efluente, após o tratamento passe por alguns ensaios para verificar se atende os limites estabelecidos pelo Manual de conservação e reúso de água para a indústria. Este manual considera que o efluente pode ser utilizado sem passar por nenhum tratamento, mas ressalta que isso depende da sua aplicação. No entanto, esclarece que a prática do reúso só pode ser aplicada se as características do efluente disponível forem compatíveis com o padrão exigido de qualidade da água que se deseja utilizar como suprimento.

As análises que podem ser realizadas para verificar essa viabilidade são: cor, dureza, concentração de ferro, pH, concentração de manganês, sólidos dissolvidos totais e sólidos em suspensão.

As análises foram realizadas no Laboratório da Garantia da Qualidade – LGQ, localizado em Francisco Beltrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises realizadas para a caracterização do efluente e da casca de pinhão, os estudos cinéticos de adsorção e o reúso do efluente, bem como a discussão dos resultados.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

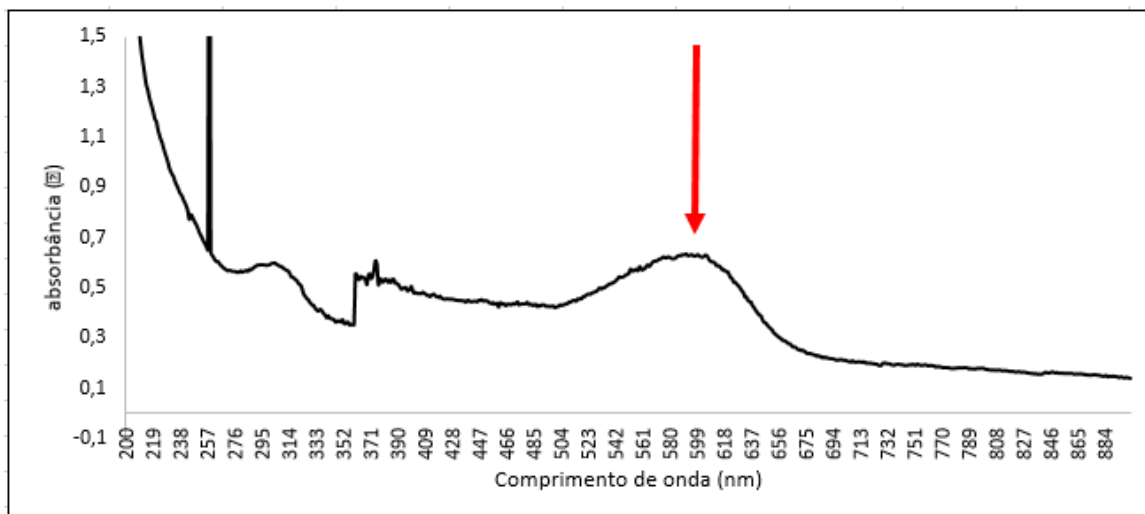
5.1.1 Curva de Calibração – DQO

Foi realizada demanda química de oxigênio do efluente e após leitura das absorbâncias, obteve-se um gráfico, em que aplicando os valores na equação da curva de calibração, o valor de DQO encontrado para o efluente bruto foi de 3016,67 mg O₂/L. Silva (2016) encontrou o valor de DQO no efluente de estudo, coletado na fase final da planta de tingimento e já diluído com lavagem e águas finais de 2250 mg O₂/L.

Ressalta-se ainda que esta análise foi realizada para fins de aplicação das análises de adsorção e que a DQO era proveniente do tanque de saída do gradeamento, ou seja, efluente sem tratamento. Efluentes têxteis possuem valores elevados de DQO, devido à alta carga de matéria orgânica e diversos compostos desconhecidos que compõem tais efluentes. Desta forma, o valor encontrado está fora do padrão recomendado pela legislação (Resolução Conama n° 430), que é de 200 mg/L., entretanto está de acordo com os valores comumente encontrados para efluentes têxteis. Salienta-se ainda que, o local de coleta de cada efluente vai influenciar nos resultados obtidos para a DQO.

5.1.2 Análises espectroscópicas

A varredura do efluente foi realizada a fim de identificar o comprimento de onda de maior absorbância no visível. A partir da Figura 11 é possível observar alguns picos entre 580 e 606 nm, onde os valores de absorbância ficaram iguais ou bem próximos e a partir daí foi escolhido o pico em 600 nm para as análises de cor do efluente.

Figura 11: Varredura do efluente

Fonte: Próprio autor

5.1.3 Série de sólidos do efluente

A Tabela 6 a seguir mostra os dados obtidos para a análise completa da série de sólidos realizada no efluente bruto coletado no tanque de saída e a condutividade elétrica.

Os sólidos analisados e suas respectivas siglas são elencados a seguir:

- Sólidos totais (ST);
- Sólidos totais fixos (STF);
- Sólidos dissolvidos totais (SDT);
- Sólidos dissolvidos fixos (SDF);
- Sólidos suspensos fixos (SSF);
- Sólidos suspensos voláteis (SSV);
- Sólidos suspensos totais (SST);
- Sólidos dissolvidos voláteis (SDV);
- Sólidos totais voláteis (STV);
- Sólidos sedimentáveis (SS).

Tabela 6: Série de sólidos efluente bruto e condutividade.

Parâmetro	ST	STF	SDT	SDF	SSF	SSV	SST	SDV	STV	SS
mg/L	524,33	388,13	454,45	344,67	43,47	26,41	69,88	109,79	136,2	0,1
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	853									

Fonte: Próprio autor.

Pizato et al (2017), encontrou valores bem diferentes para o efluente têxtil que analisou, para alguns sólidos encontrou valores superiores, por exemplo para ST = 1187 mg/L e SST = 474 mg/L, no entanto este fator pode ser explicado pelos processos produtivos diferentes entre uma indústria e outra.

O valor encontrado para sólidos sedimentáveis foi inferior ao de Pizato et al. (2017) e na coleta do efluente foi perceptível que havia pedaços de linhas de costura e tampas de garrafa pet, porém não em grande quantidade, tal fato explica o valor encontrado na análise. Os sólidos dissolvidos totais apresentaram um valor de 344,67 mg/L, mas inferior ao do autor já mencionado, que encontrou o valor na faixa de 862 mg/L.

Os SDT estão relacionados a presença de sais dissolvidos no efluente, que são utilizados na etapa de produção e podem ser oriundos de sulfatos, cloretos, sais de sódios e carbonatos e esses sais quando são dissolvidos no meio aquoso é que vão expressar a condutividade elétrica (PIZATO et a, (2017).

Segundo a Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina (FATMA), a condutividade pode ser correlacionada com a seguinte expressão: em que uma condutividade de $1000 \mu\text{S.cm}^{-1}$ equivale a aproximadamente 1000mg/L^{-1} de sólidos dissolvidos e no efluente têxtil deste trabalho a condutividade encontrada foi de $853 \mu\text{S.cm}^{-1}$, o que significa que tal correlação foi confirmada.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

5.2.1 Granulometria

A granulometria da casca de pinhão foi realizada no laboratório de operações unitárias da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Francisco Beltrão.

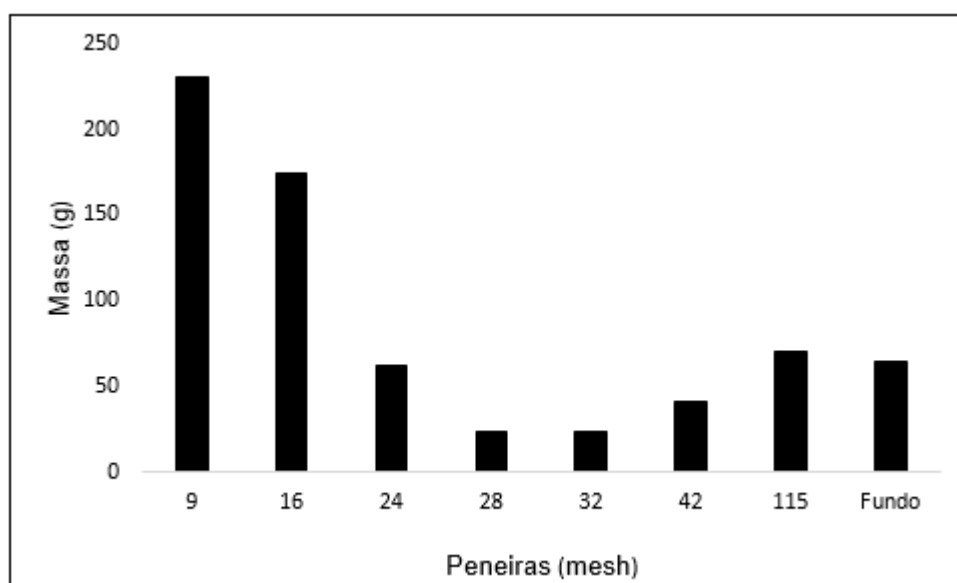
Foram utilizadas peneiras de 9, 16, 24, 28, 32, 42 e 115 mesh, além de contabilizar também o material que ficou ao fundo das peneiras. A Figura 12 mostra como ficou a casca pós peneiramento e a Figura 13, detalha a quantidade em gramas que foi obtida da casca de pinhão em cada peneira, após ser triturada.

Figura 12: Granulometria da casca do pinhão



Fonte: Próprio autor

Figura 13: Granulometria da casca de pinhão



Fonte: Próprio autor

Conforme indica a Figura 12, o intervalo da casca triturada que foi utilizado foi entre as peneiras de 24 a 42 mesh, pois nesta faixa, a casca ficou como um pó não muito fino que possibilita melhores resultados de adsorção, devido ter uma melhor superfície de contato. Grânulos grandes como mostra a maior quantidade da peneira de 9 mesh, não são interessantes para este procedimento, pois a casca iria flutuar em meio as soluções e dificultaria alcançar os resultados de forma satisfatória.

5.2.2 Análise Imediata

A análise imediata da casca de pinhão foi realizada no LEMA - Laboratório de Energia e Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Os resultados obtidos da análise imediata da casca de pinhão *in natura*², encontra-se na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7: Análises imediata para a casca de pinhão *in natura*.

Análises	Média (%)
Umidade	3,89
Material volátil	62,85
Carbono fixo	24,41
Cinzas	8,85

Fonte: Próprio autor

Os valores encontrados descritos na Tabela 7 para a casca de pinhão são semelhantes aos encontrados por Junior (2016), descritos no Quadro 2. A fim de comparação, no Quadro 2 abaixo, são apresentados os resultados obtidos para a casca de pinhão em diferentes estudos, incluindo a citada acima e suas respectivas referências.

² *In natura*: casca de pinhão sem tratamento ácido.

Quadro 2: Comparação de resultados obtidos para as análises físico-químicas

Material	Resultado (%)	Referência
Carbono fixo	21,66 44,21 22,79	Araújo; Guiotoku, 2010 Royer, 2008 Junior, 2016
Material volátil	75,83 nd ¹ 75,09	Araújo; Guiotoku, 2010 Royer, 2008 Junior, 2016
Teor de cinzas	2,51 1,76 2,12	Araújo; Guiotoku, 2010 Royer, 2008 Junior, 2016
Umidade	5,94 nd ¹ 1,36	Araújo; Guiotoku, 2010 Royer, 2008 Junior, 2016

nd¹: não detectado.

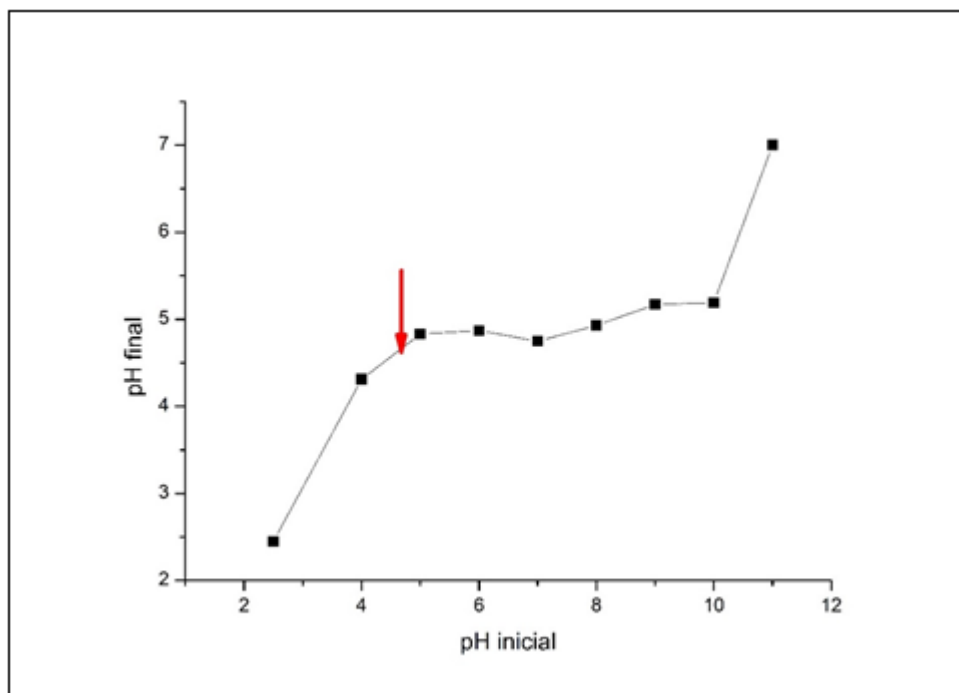
Fonte: Próprio autor.

Com base nestas informações é possível observar que apenas os dados de um dos autores são mais próximos dos resultados obtidos na tabela 7, sendo que as divergências de valores podem ocorrer por inúmeros fatores, dentre eles o local de coleta do pinhão, a granulometria da casca do pinhão e a metodologia utilizada.

Para o teor de umidade, embora o valor esteja próximo do valor obtido por Guiotoku e Araújo (2010), a casca do pinhão já havia passado por um processo de pré-secagem, por isso encontrou-se um valor de 3,89%.

5.2.3 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O ponto de carga zero indica o quanto o pH pode influenciar a superfície do biossorvente. Através dele, é possível dizer se esta superfície é ácida ou básica e se está interferindo de forma positiva ou negativa na adsorção. A análise do ponto de carga zero para a casca do pinhão tratada com ácido sulfúrico e o resultado obtido está expresso na Figura 14 abaixo.

Figura 14: Resultado da análise do ponto de carga zero

Fonte: Próprio autor.

O ponto de carga zero encontrado para a casca do pinhão foi de aproximadamente 4,5 e de acordo com Sonai (2014) que encontrou valores semelhantes para os seus adsorventes, este valor significa que o tratamento ácido realizado na casca contribuiu para sua acidez.

Na ocasião em que um material sólido entrar em contato com uma solução líquida em que o pH está abaixo do pH_{pzc} , indica que esta superfície é carregada positivamente, ou seja, há a adsorção de um elevado número de ânions de forma a balancear estas cargas positivas, esta situação vai indicar que o adsorvente utilizado é mais eficaz para a remoção de corantes por exemplo. No entanto, quando o pH está acima do pH_{pzc} , sugere que a superfície está carregada negativamente e adsorverá com mais facilidade os cátions. A explicação para isso se dá pela atração eletrostrática da carga gerada na superfície da casca e o grupo de ânions ou cátions presente na solução. Desta forma, identificar o pH_{pzc} é uma ferramenta importante para aplicação das análises de adsorção (MAZETTO et al, 2016).

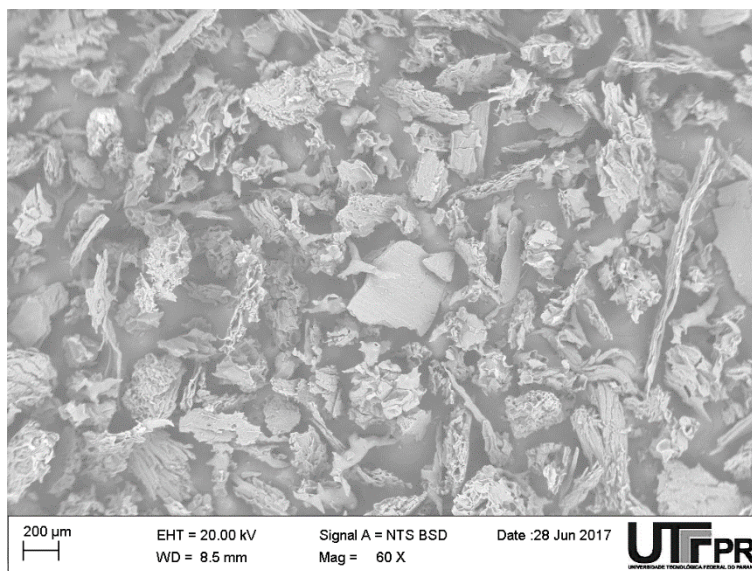
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície do bioissorvente foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e o resultado se encontra nas Figuras 15, 16 e 17.

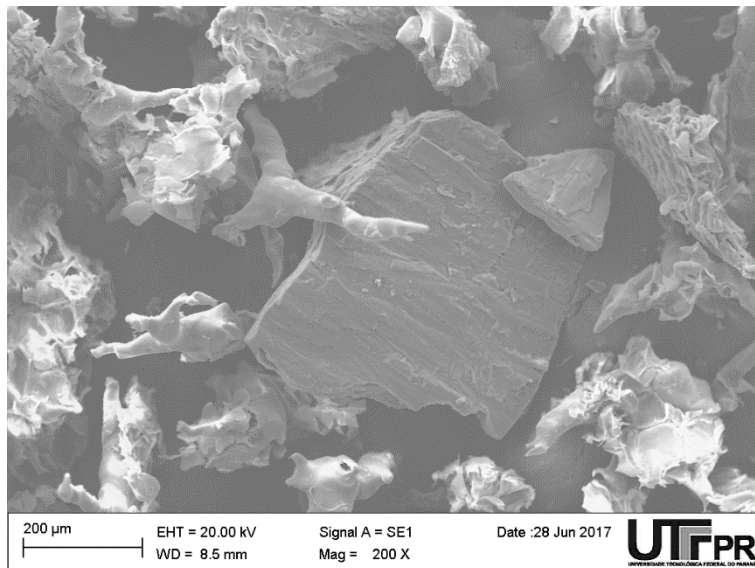
O bioissorvente submetido a MEV foi aquele sem tratamento químico. É possível observar que os poros são visíveis em todas as aproximações, que foram de 60, 200, 500 e 2000 vezes.

De acordo com Cardoso (2010), a casca de pinhão é um material fibroso e na sua forma *in natura* ela quase não apresenta macroporos. Esta característica é possível observar nas Figuras 15, 16 e 17. Royer (2008), em seu experimento com casca de pinhão também identifica essa estrutura nas fibras da casca e ambos os autores realizaram a microscopia na casca também com o tratamento ácido e quando esta passa por este processo químico é possível observar uma mudança no seu aspecto, como várias cavidades que são os macroporos.

Figura 15: Microscopia eletrônica de Varredura para casca de pinhão *in natura* – a) aumento 60x, b) aumento 200x,



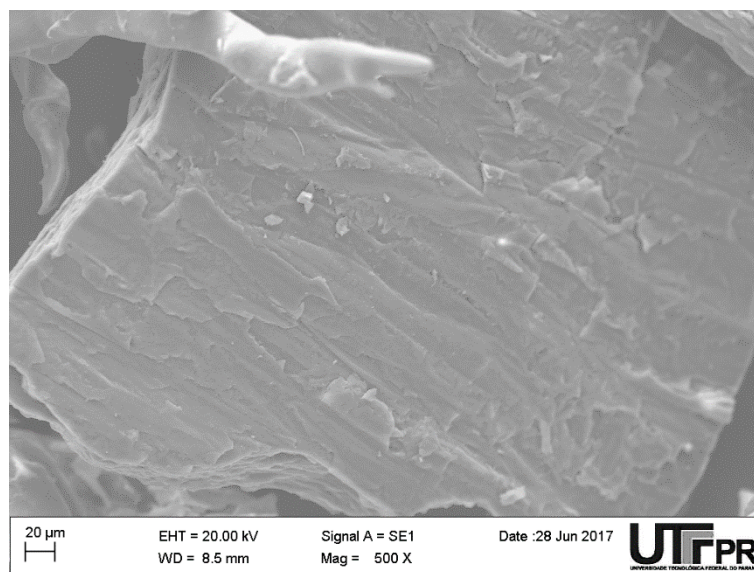
a)



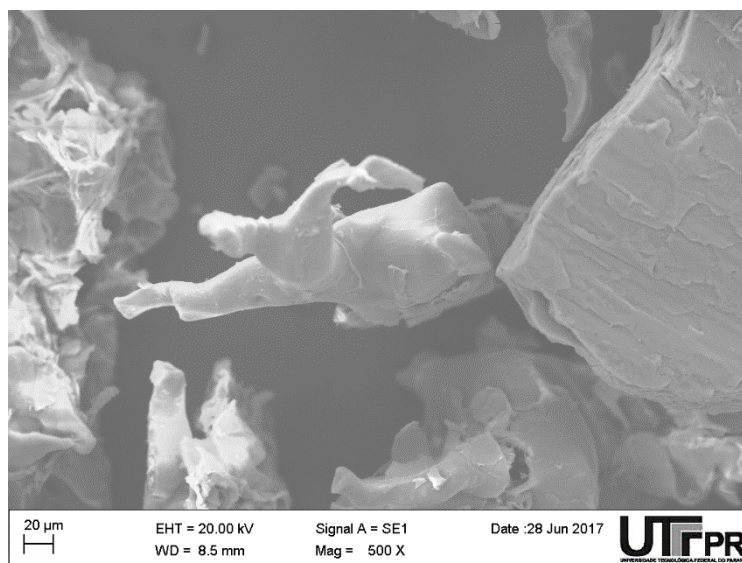
b)

Fonte: Próprio autor

Figura 16: Microscopia eletrônica de Varredura para casca de pinhão *in natura* – c) aumento 500x, d) aumento 500x.



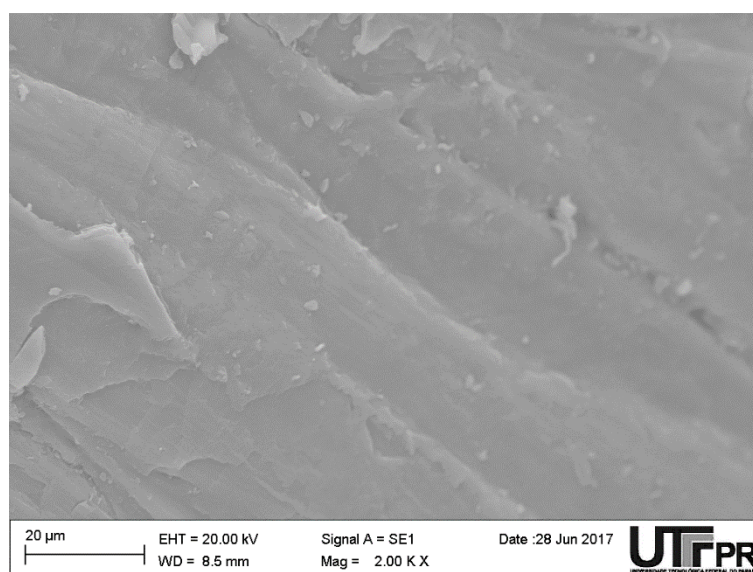
c)



d)

Fonte: Próprio autor

Figura 17: Microscopia eletrônica de Varredura para casca de pinhão *in natura* – e) aumento 2000x



e)

Fonte: Próprio autor

Elementos como o Carbono (C), Oxigênio (O) e Potássio (K), foram encontrados na casca em concentrações diferenciadas.

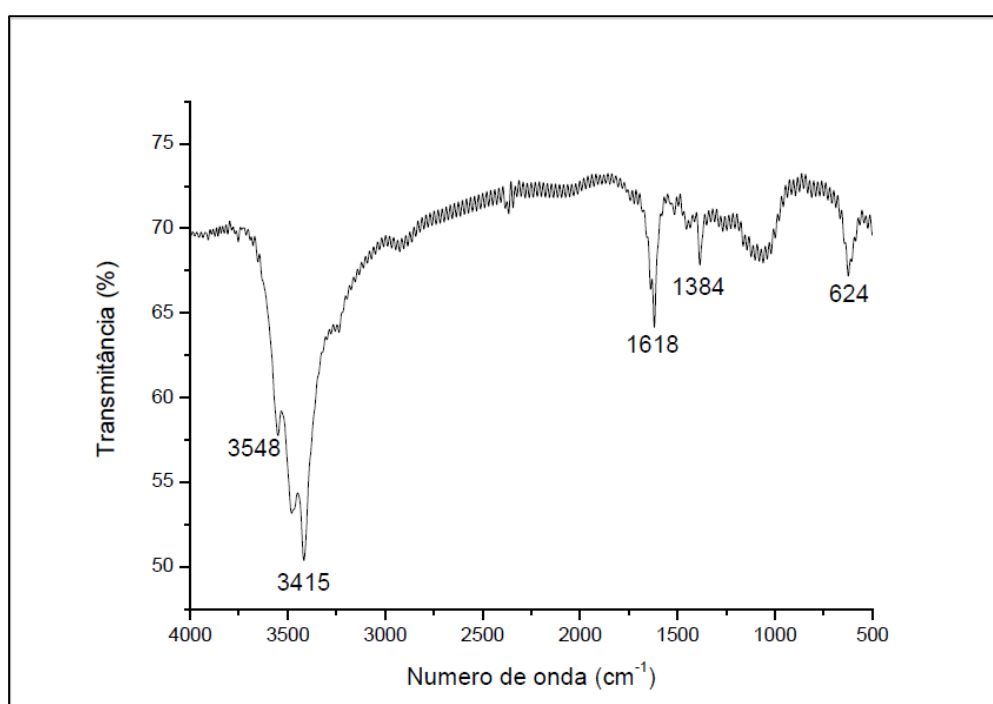
A presença do carbono e do oxigênio explica-se devido a casca ser um resíduo orgânico.

5.2.5 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier é exibida na Figura 18. Esta análise foi realizada para identificar os grupos funcionais existentes na casca de pinhão *in natura*.

As posições nas bandas são apresentadas em (cm^{-1}) e a intensidade das bandas em (%).

Figura 18: Espectro de infravermelho da casca de pinhão.



Fonte: Próprio autor

De acordo com Royer (2008), as bandas com espectro vibracional em torno de 2900 e no máximo 3600 (cm^{-1}), vão indicar a presença de ligações O – H e C-H respectivamente.

Lima (2007), evidência que nas bandas de 1618 a 1620 há a presença do anel aromático C-C e acrescenta que com base nesses resultados é possível inferir que a casca de pinhão é rica em taninos³.

³ Taninos são substâncias orgânicas, de natureza fenólica e que podem ser utilizados dentre outras aplicações como floculantes no tratamento de água (MORA et al., 2001).

Taborda (2009), descreve que as bandas na faixa de 1384 representam características dos alcanos, já Filho (2012) em sua pesquisa sobre biomassa de aguapé, atribui essa banda como características de unidades de carboidratos.

Rosa (2015) relata que as bandas encontradas entre 625-480 cm^{-1} são bandas características para o grupo funcional sílica: Si-O-Si.

5.2.6 Titulação de Boehm

Através da titulação pelo método de Boehm foi possível distinguir os grupos funcionais que estão presentes na casca de pinhão quimicamente tratada. A partir da Tabela 8 observa-se que a característica detectada é predominantemente ácida, pois ácidos carboxílicos e acidez total resultaram em maior número que a basicidade. Não foi possível identificar a presença de lactonas.

As análises de Boehm e ponto de carga zero podem se complementar para evidenciar a característica da casca, pois em ambas a característica encontrada foi ácida.

Tabela 8: Grupos funcionais presentes na casca de pinhão tratada quimicamente.

Grupo Funcional	Eq.g de adsorvente
Acidez total	4,15
Ácidos carboxílicos	3,08
Lactonas	n.d ¹
Basicidade total	0,84

¹ n.d: não detectado.

Fonte: Próprio autor

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado o planejamento experimental a fim de verificar os melhores parâmetros para a biossorção. Para esta análise, foi utilizada a casca de pinhão posterior ao tratamento químico, visto que ela sem tratamento libera sua cor natural para o efluente e assim impede a verificação de remoção de cor do efluente. No total, três planejamentos foram realizados com variáveis diferentes

para obter um melhor resultado. No entanto, nenhum dos planejamentos, quando passaram pela análise estatística, apresentaram diferença significativa das variáveis estudadas. Tal fato pode ser explicado devido ao efluente ser real e sua complexidade ser maior, além de conter diversos compostos desconhecidos além do corante.

As Tabelas 9, 10 e 11 apresentam os resultados dos planejamentos experimentais. As variáveis estudadas foram pH, temperatura, quantidade de biomassa e agitação. A Figura 19, representa o gráfico de pareto do planejamento apresentado na Tabela 11. Em negrito é possível observar as variáveis das amostras que apresentaram maior porcentagem de remoção.

Tabela 9: Dados do planejamento experimental 2^4 (1).

Amostra	pH	Agitação (rpm)	Biomassa (g)	T (°C)	%de remoção
1	3	100	0,25	25°C	93,63
2	11	100	0,25	25°C	81,05
3	3	200	0,25	25°	68,63
4	11	200	0,25	25°	40,13
5	3	100	0,75	25°C	96,18
6	11	100	0,75	25°C	87,10
7	3	200	0,75	25°	73,73
8	11	200	0,75	25°	42,99
9	3	100	0,25	45°C	91,56
10	11	100	0,25	45°C	82,80
11	3	200	0,25	45°C	92,52
12	11	200	0,25	45°C	83,28
13	3	100	0,75	45°C	93,79
14	11	100	0,75	45°C	85,35
15	3	200	0,75	45°C	95,06
16	11	200	0,75	45°C	86,94
17	7	150	0,5	35°	86,94
18	7	150	0,5	35°	87,58
19	7	150	0,5	35°	88,54

Fonte: Próprio autor

Tabela 10: Dados do planejamento experimental 2⁴ (2).

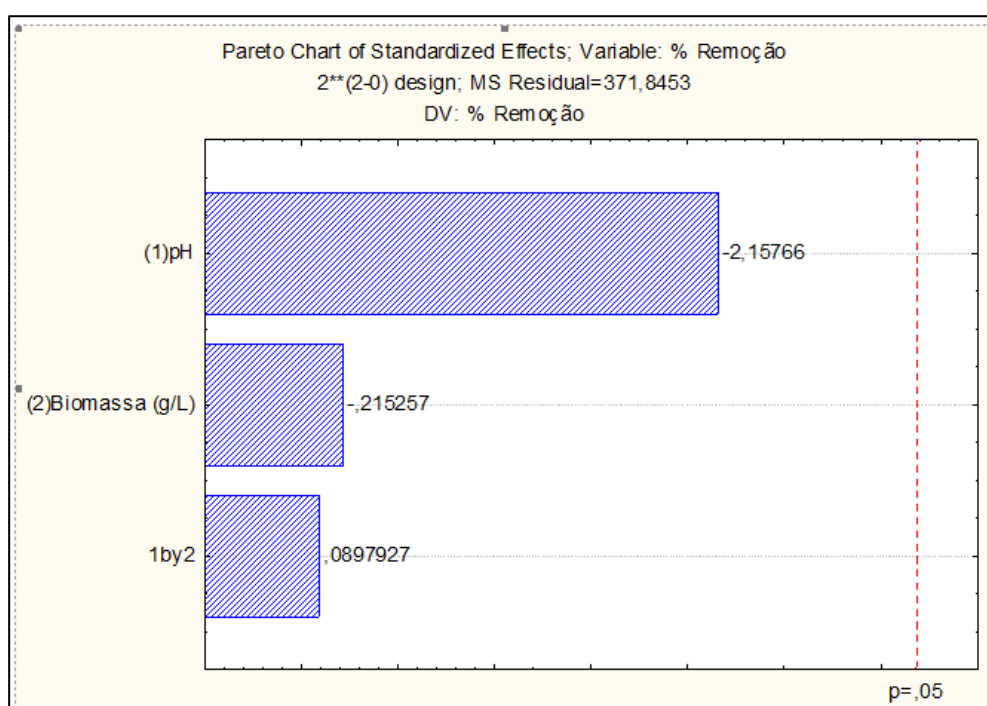
Amostra	pH	Agitação (rpm)	Biomassa (g)	T (°C)	% Rem.
1	3	100	0,25	25	79,44
2	11	100	0,25	25	52,63
3	3	200	0,25	25	76,58
4	11	200	0,25	25	0
5	3	100	0,75	25	80,37
6	11	100	0,75	25	76,69
7	3	200	0,75	25	81,98
8	11	200	0,75	25	38,02
9	3	100	0,25	45	75,68
10	11	100	0,25	45	39,67
11	3	200	0,25	45	71,43
12	11	200	0,25	45	76,99
13	3	100	0,75	45	83,78
14	11	100	0,75	45	35,54
15	3	200	0,75	45	76,69
16	11	200	0,75	45	77,88
17	7	150	0,5	35	30,70
18	7	150	0,5	35	61,40
19	7	150	0,5	35	61,40

Fonte: Próprio autor

Tabela 11: Dados do planejamento experimental 2^2 (3)

Amostra	pH	Biomassa (g)	% Remoção
1	3	5	74,79
2	3	5	31,45
3	11	15	68,91
4	11	15	29,03
5	7	10	24,58
6	7	10	23,73
7	7	10	28,81

Fonte: Próprio autor.

Figura 19: Gráfico de Pareto – Planejamento (3).

Fonte: Próprio Autor

O gráfico de pareto apresentado (Figura 19), correspondente ao planejamento experimental 2^2 (tabela 11). Embora as variáveis não tenham apresentado diferença estatística, seja por problemas com os equipamentos ou devido à complexidade do efluente, é possível dizer que as melhores porcentagens de remoção aconteceram com o pH ácido da solução, ou seja, pH 3.

No primeiro planejamento experimental realizado foram encontradas porcentagens de remoção de até 95%. Tal valor se justifica devido ao parâmetro temperatura que nesta ocasião era considerado. Notou-se que em altas temperaturas a remoção de cor ocorria de forma significativa, inclusive

visualmente, pois o efluente chegou a ficar em uma coloração quase transparente. Porém o equipamento utilizado não era confiável, devido descontrolar a temperatura em períodos que não era possível acompanhar o experimento, como à noite por exemplo. Desta forma, não foi possível saber ao certo em qual temperatura a partir de 45° que a adsorção ocorria da melhor maneira. No entanto, foi possível observar que o pH mesmo em temperaturas maiores, o que melhor condiz para uma boa adsorção é o pH 3.

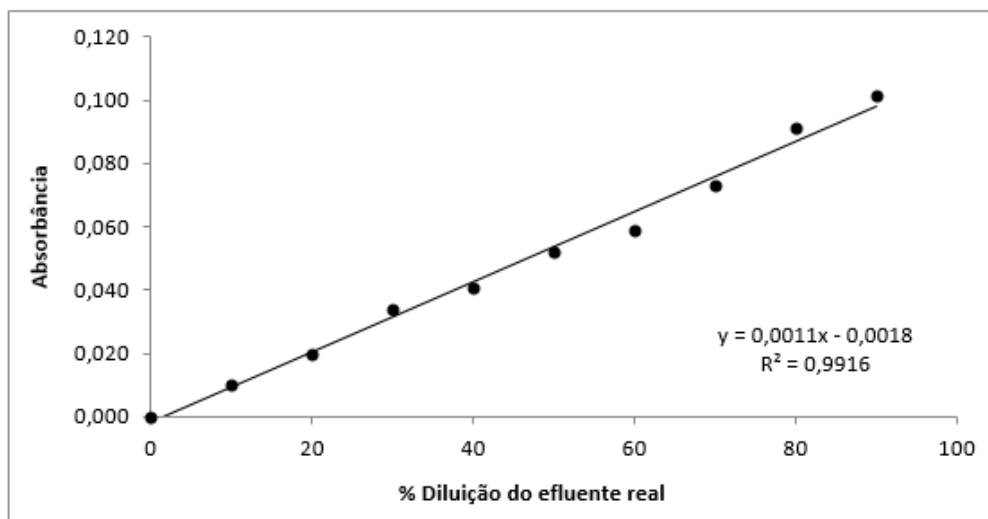
Com base nestas informações, o próximo item do trabalho que é a cinética de adsorção que foi realizada em pH igual a 3, temperatura ambiente e agitação de 150 rpm.

5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção foi efetuada para verificar o comportamento do biossorvente quando em contato com o efluente, contabilizando o tempo de contato.

5.4.1 Curva de calibração

Primeiramente foi realizada a curva de calibração do efluente real, a fim de se obter uma concentração, na forma de porcentagem, para o efluente e desta forma aplicar os modelos cinéticos. A partir dos dados de diluição foram gerados a curva de calibração apresentada na figura 20.

Figura 20: Curva de calibração do efluente

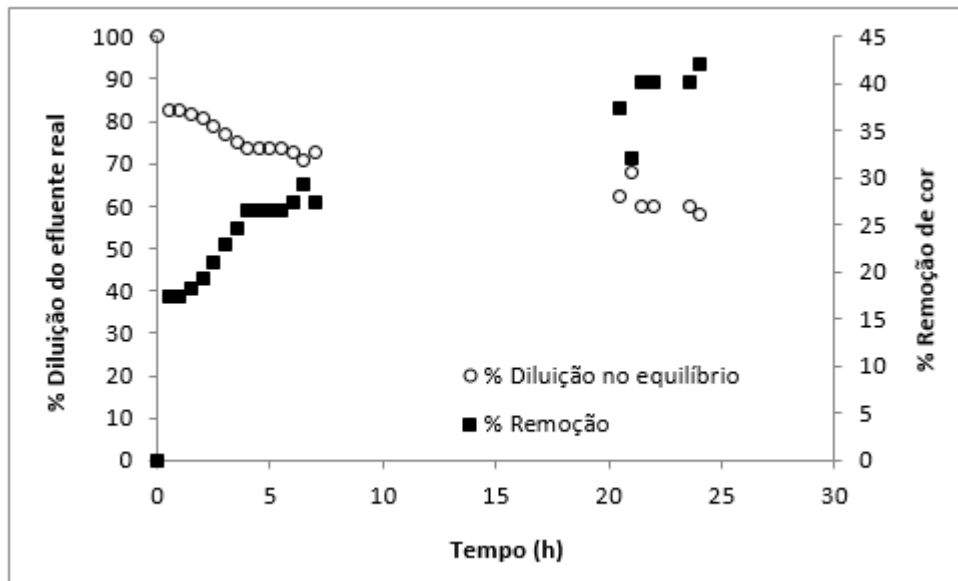
Fonte: Próprio autor

A Figura 20 demonstra a curva de calibração obtida através da diluição do efluente e das leituras de absorvância. Em que 100% é considerado o efluente bruto sem diluição e de 0% a 90% o efluente foi diluído. A partir desses dados foi obtida a equação da reta: $y = 0,0011x - 0,0018$, que foi utilizada para calcular a porcentagem de remoção do efluente.

5.4.2 Cinética de adsorção

A partir da figura 21, observa-se o comportamento da diluição e a remoção do efluente em função do tempo e mostra que a contar de 20 horas a porcentagem de remoção aumenta, chegando a cerca de 35% e por fim com 24 horas de contato a remoção do corante ficou em torno de 42%, em contrapartida para este mesmo período a concentração da diluição no equilíbrio estava próximo de 60% e esta foi decrescendo em função do tempo. Por ser um efluente real com uma mistura de diversos compostos e matéria orgânica foi obtido 42% de remoção de cor, visto que esses materiais podem competir pelos sítios ativos do biossorvente.

Figura 21: Porcentagem de diluição do efluente e remoção de cor.



Fonte: Próprio autor

Silva et al (2016) através das diluições realizadas em efluente têxtil, encontrou valores próximos a 80% de remoção de cor e constatou que realizar a diluição foi um fator importante para a remoção de corante do efluente, devido à complexidade de identificar todos os materiais que o compõem.

Tabela 12: Dados do q experimental para a cinética de adsorção

Tempo (h)	q exp (mg/g)
0	0
0,5	3,49
1	3,49
1,5	3,67
2	3,85
2,5	4,22
3	4,58
3,5	4,95
4	5,31
4,5	5,31
5	5,31
5,5	5,31
6	5,49
6,5	5,85
7	5,49
20,5	7,49
21	6,4
21,5	8,03
22	8,03
23,6	8,03
24	8,4

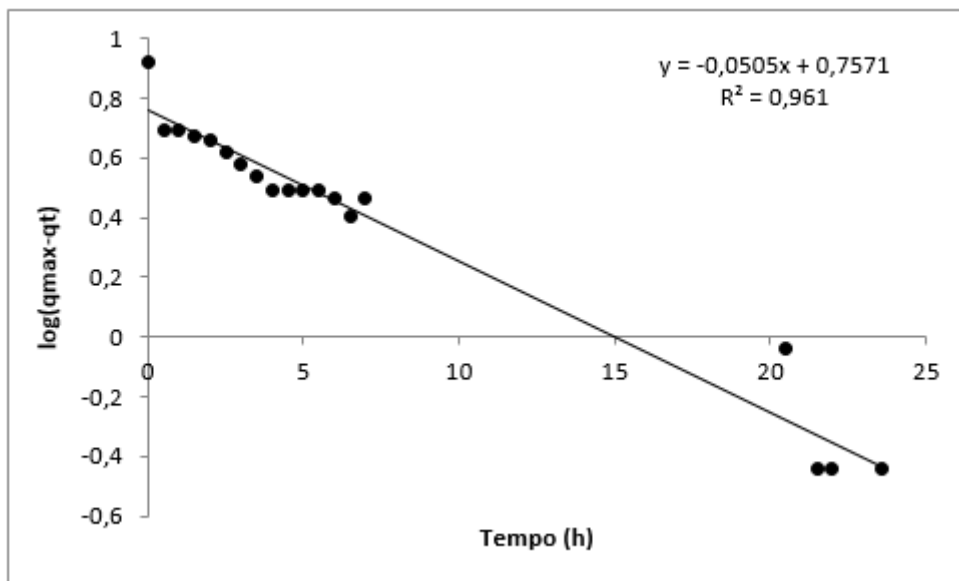
Fonte: Próprio autor

Com base nestes dados, juntamente com os das Figuras 19, 20 e 21 foi realizado os ajustes aos modelos cinéticos de pseudo 1° e 2° ordem.

O software excel foi utilizado para fazer os ajustes cinéticos juntamente com as equações linearizadas n° 3 e 7.

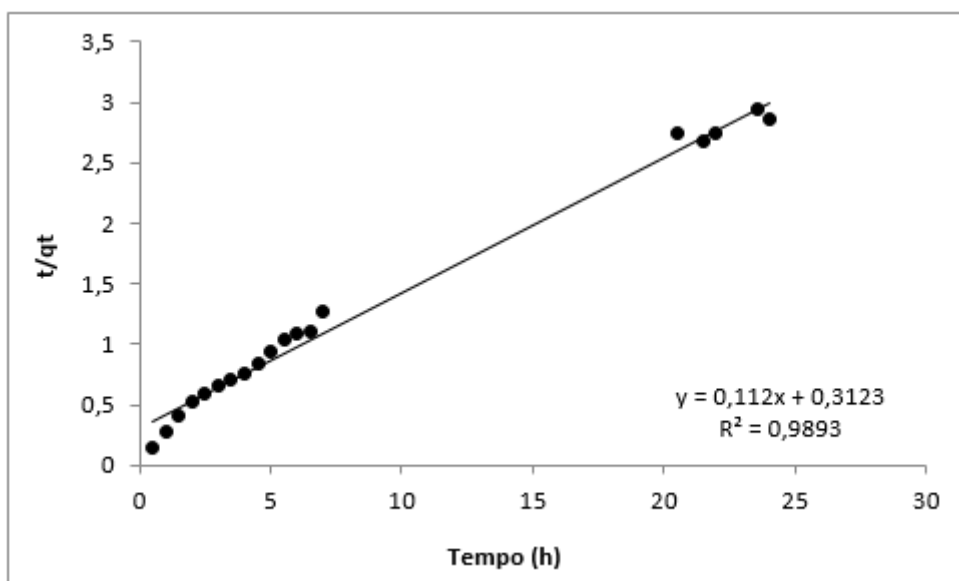
O ajuste de pseudo 1° ordem indica que a adsorção ocorre através da ocupação de um sítio ativo do adsorvente, já o ajuste de pseudo 2° ordem aponta que o adsorbato ocupa o adsorvente por meio de dois sítios ativos (Figuras 22 e 23).

Figura 22: Modelo cinético de pseudo 1° ordem.



Fonte: Próprio autor

Figura 23: Modelo cinético de pseudo 2° ordem.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 13 exibe os parâmetros que foram encontrados desses ajustes.

Tabela 13: Parâmetros obtidos nos ajustes cinéticos.

Modelo de pseudo –primeira – ordem		
	Parâmetros	R²
K₁ (min⁻¹)	q _{max} (mg.g ⁻¹)	0,961
2,303	5,716	
Modelo de pseudo – segunda – ordem		
	Parâmetros	R²
K ₂ (g.mg ⁻¹ . min ⁻¹)	q _{max} (mg.g ⁻¹)	R ²
0,0402	8,928	0,989

Fonte: Próprio autor

Royer (2008), encontrou os valores de R² de 0,9244 e 0,9866 para pseudo 1º e 2º ordem respectivamente, por sua vez Neubauer et al (2014), encontrou valores de R² 0,9225 e 0,9941 para os mesmos ajustes.

Com base nestes resultados apresentados, é possível confirmar que o modelo de pseudo 2º ordem foi o que apresentou melhor ajuste para a casca de pinhão com tratamento ácido e isso é evidenciado pelo seu R² que ficou mais próximo de 1,0 comparado ao da pseudo 1º ordem. A capacidade de adsorção, q_{max} calculado para o modelo de Pseudo-segunda ordem foi o que mais se aproximou de valor experimental, apresentado na tabela 12 (q_{max, experimental} = 8,4 mg/g).

Observando e comparando as imagens 22 e 23 abaixo é possível obter uma compreensão melhor de como o modelo de 2º ordem se ajustou.

Alguns biossorventes requerem modelos cinéticos apropriados, visto que os modelos que foram aplicados neste trabalho são modelos para adsorventes clássicos. No entanto, o biossorvente em questão se ajustou adequadamente ao modelo de pseudo-segunda ordem. Desta forma, Neubauer et al. (2014), sugere que a adsorção está sendo controlada por difusão externa, devido ao fato da difusão intrapartícula que foi eliminada pelo tratamento químico e este proporciona que os poros fiquem mais disponíveis e desta forma o tempo para atingir o equilíbrio será menor.

A partir dos dados obtidos na cinética foram escolhidos alguns pontos de acordo com o tempo de agitação. Escolheu-se os pontos da 1º, 6º e 19º hora para realizar a DQO e correlacionar com os pontos da cinética. A Tabela 14 apresenta os valores de DQO encontrados.

Tabela 14: DQO da cinética.

Amostra (h)	Valor DQO obtido	Média	DQO (mg O₂/L)	% Remoção de DQO
1A	0,058	0,061	1595,56	47,11
1B-	0,056			
1C-	0,068			
6A-	0,073	0,074	2028,89	32,74
6B	0,070			
6C	0,078			
19A-	0,192	0,183	5673,33	-88,07
19B-	0,187			
19C-	0,170			

Fonte: Próprio Autor

As informações desta Tabela (14) mostram que houve a remoção de matéria orgânica desse efluente, visto que até as 6 h os valores de DQO encontrados são menores que a DQO inicial (3016,67 mg O₂/L). Porém o valor da DQO aumenta com 19 h de contato com o biossorvente. Isso pode ser explicado devido o biossorvente ser um material biológico que pode liberar matéria orgânica da sua superfície. Observa-se na Figura 21 que, às 19 h a solução já entrou em equilíbrio e o biossorvente, em termos de remoção de cor e após um longo período de exposição começa a liberar matéria orgânica para a solução. Desta forma a sugestão para que não ocorra este aumento e se obtenha uma DQO mais satisfatória é um tratamento químico mais eficiente da superfície do biossorvente, de forma a evitar que o biossorvente desprenda nenhuma cor e matéria orgânica.

5.5 VIABILIDADE PARA REÚSO

As análises para verificar a viabilidade do efluente para reúso foram realizadas pelo Laboratório da Garantia da Qualidade (LGQ), que fica localizado em Francisco Beltrão –PR. A metodologia utilizada foi do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012).

Na sequência a tabela 15 descreve os resultados obtidos desta análise.

Tabela 15: Resultado da análise de viabilidade para reúso

Parâmetros	Dureza Total (CaCO ₃) mg/L	Cor Aparente uH ² (mg Pt-Co/L)	Determinação de pH	Ferro Dissolvido (Fe) (mg/L)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	SDT ¹ (mg/L)	Manganês (Mn) (mg/L)
	52,0	164,0	3,06	0,43	12,5	406,0	0,45

Fonte: Adaptado de Laboratório da Garantia da Qualidade (LGQ).

1 – SDT: Sólidos Dissolvidos totais.

2 – UH: Unidade de Hazen.

Ao comparar os resultados obtidos com os valores estabelecidos pelo Manual de orientações para o setor industrial, verifica-se que apenas o pH está dentro dos valores permitidos para a lavagem, porém todos os outros parâmetros estão em desacordo com o que orienta o manual (Tabela 2).

Os sólidos dissolvidos totais por exemplo, também estão fora do parâmetro solicitado. O manual recomenda que este é um importante fator a ser avaliado, visto que conforme o reúso do efluente, ocorre o aumento da sua concentração e uma carga adicional de sais é incorporada mediante os processos de evaporação da água ou pela adição de produtos químicos. Deste modo, mesmo com pH em acordo, não é possível utilizar este efluente como reúso nos processos da indústria têxtil, visto que os demais parâmetros avaliados estão muito acima do solicitado pela legislação. Porém, confrontando os dados de SDT e SST da Tabela 15 com a **Tabela 6**, verifica-se que houve uma redução nos valores desses parâmetros, que foram analisados antes de passar pela cinética.

Desta forma, há mais um indício que com mais análises, futuramente este efluente possa ser aplicado ao reúso e assim sugere-se para trabalhos futuros que novos estudos sejam realizados a fim de melhorar a adsorção, podendo-se aumentar a quantidade de biomassa, estudar diferentes tratamentos químicos na superfície do biossorvente e avaliar o tratamento térmico como uma alternativa para aumentar a área superficial.

6 CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas na aplicação da biossorção para remoção de cor de efluente têxtil real utilizando casca de pinhão como biossorvente, são elencadas a seguir:

- A caracterização do efluente foi satisfatória e trouxe informações importantes sobre o efluente e que auxiliaram no desenvolvimento das demais análises. Através dela foi possível entender um pouco da composição deste efluente tão complexo.
- O planejamento experimental não apresentou variáveis significativas na remoção de cor do efluente têxtil real, porém demonstrou ser possível obter uma remoção de cor de 95,06% em pH igual a 3,0 - 200 rpm de agitação, à 45°C e 0,75 g/L de biomassa em 50 mL de efluente. A presença dos grupos funcionais na casca, foi analisada através das análises de Boehm e ponto de carga zero e concluiu-se que a casca tem sua superfície predominantemente ácida e tal fator favorece a adsorção.
- A casca de pinhão é um biossorvente que pode ser utilizado para remoção de cor de efluentes têxteis. Foi obtido na cinética de adsorção uma remoção de 42%. Por se tratar de um efluente real, com grande complexidade, considera-se um método promissor, que pode ser ampliado com novas pesquisas aperfeiçoando o tratamento prévio da casca de pinhão, bem como avaliação de novos parâmetros que interferem na adsorção.
- Os modelos cinéticos se ajustaram aos dados experimentais, no entanto o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou ($R^2=0,98$), indicando que o adsorbato abrange mais de um sítio ativo do adsorvente.
- Por fim, os parâmetros obtidos para o reúso do efluente tratado não atendeu os padrões designados pela legislação, porém sugere-se que as pesquisas sejam ampliadas a fim de favorecer a remoção dos compostos analisados para o reúso por adsorção ou até

mesmo propor um pré-tratamento do efluente ao processo de adsorção.

7 REFERÊNCIAS

ABIQUIM – Associação brasileira da indústria química. **Corantes e pigmentos**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/mercado>>. Acesso em 29 out. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. Quantidade de água. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/textos-das-paginas-do-portal/quantidade-da-agua>>. Acesso em 10 nov. 2017

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 nd. Edition. Washington, DC, 2012.

ARAÚJO, Rosana Reis de Lima. **Modelagem do processo de biossorção de chumbo utilizando a macrófita aquática Eichhornia Crassipes**. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

ARAÚJO, L.F; GUIOTOKU, M. **Casca de Pinhão: uma Alternativa para Obtenção de Carvão Vegetal** in: XVIII Encontro de Química da Região Sul, 18., 2010, Curitiba. Química: Contribuições para o futuro. Curitiba, 2010. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/27534/1/2010-Marcela-EQRS2.pdf>>. Acesso em 02 out. 2017.

BASTIAN, Elza Y. O.; ROCCO, Jorge L. S. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. São Paulo: CETESB : SINDITÊXTIL, 2009. Disponível em: <http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf.pdf>. Acesso em: 10 out. 2016.

BLANCO, Soeli Francisca Mazzini Monte. **Remoção de fenol em solução aquosa com carvão mineral**. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

CIRRA – Centro Internacional de Referência em Reúso de Água; FCTH – Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica. **Conservação e Reúso de água – Manual de Orientações para o Setor Industrial**. v. 1. São Paulo: FIESP e CIESP, 2004.

CARDOSO, Natali Farias. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada**

como adsorvente. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

CARVALHO, Paulo Ernani Ramalho. Pinheiro-do-paraná. **Embrapa Florestas. Circular técnica.** Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/304455/pinheiro-do-parana>>. Acesso em 30 de out. 2002.

CARVALHO, Mohana Zorkot. **Aproveitamento do resíduo sólido de mamona proveniente da cadeia produtiva do biodiesel como adsorvente alternativo.** Dissertação (Mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

CEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente. **Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais.** Resolução n. 70, Paraná, 01 de outubro de 2009. Anexo 7 - Padrões para o lançamento de efluentes líquidos.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Pinhão (Semente).** Brasil, 2014.

CNRH, Conselho nacional de recursos hídricos. **Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências.** Resolução n. 54, de 28 de novembro de 2005.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Resolução. 430, de 13 de maio de 2011.

CQN - **Colina Química Nacional.** Disponível em: <<http://www.colinaquimica.com.br/>>. Acesso em 27 out. 2016, 12h47min.

DERAL, Departamento de economia rural. **Boletim do Pinhão.** Brasil, 2016.

DIAS, Ana Maria da Cruz. **Caracterização de corantes sintéticos com interesse histórico por cromatografia líquida de alta eficiência associada**

a espectrometria de massa tandem. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2014.

DOMENICO, M.D. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio.** Tese (Doutorado em engenharia química) – Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, Florianópolis, 2013.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Pesquisa pode reverter ameaça de extinção de *Araucária*.** Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1656125/pesquisa-pode-reverter-ameaca-de-extincao-da-araucaria>>. Acesso em 03 dez.2017.

FILHO, Rivadávia Tavares Martins. **Biossorventes – Biomassa de aguapé e esferas de alginato/goma do cajueiro – Para adsorção de azul de metileno.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

FATMA – Fundação do Meio ambiente de Santa Catarina. Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados a águas corrente. Parte I: características gerais, nutrientes, elementos – traço e substâncias nocivas inorgânicas, características biológicas. Florianópolis: FATMA/GTZ. 108p, 1998.

FOUST, As Wenzel; CLUMP, L. A.; ANDERSEN, Cw Maus. LB “**Princípios das Operações Unitárias**”. Livros Técnicos e Científicos Editora AS, 2ª edição, 1982.

GUARATINI. Claudia; ZANONI. Maria Vanice. Corantes têxteis. Química nova, 1999.

IBGE - **INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA.** Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/>>. Acesso em 20 out. 2016, 22h.

JUNIOR, N.C.L. **Influência das condições de pirólise na capacidade de adsorção de íons pb(ii) pelo biochar obtido da casca de pinhão (*araucaria angustifolia*).** Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

KALPANA, P.; KING, P. Biosorption of Malachite Green Dye onto *Araucaria cookii* Bark: Optimization Using Response Surface Methodology. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 75, 2014.

KAMMRADT, Patricia Bastos. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Dissertação (Mestrado em engenharia de recursos hídricos e ambiental) - Universidade Federal do Paraná, 2004

LEON, Vitória Brocardo. **Aplicação de biossorventes no tratamento de efluentes contaminados com corante**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2015.

LIMA, Eder C; ROYER, Betina; VAGHETTI, Júlio C.P; BRASIL, Jorge L; SIMON, Nathalia M; JUNIOR, Araci A. dos Santos; PAVAN, Flávio A; DIAS, Sílvio L.P; BENVENUTTI, Edílson V; SILVA, Edson Anônio. Adsorption of CU(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, 2006.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, s/d.

MANCUSO, Pedro Caetano Sanches; SANTOS, Hilton Felício. **Reúso de água**. Editora Manole Ltda, 2003.

MAZETTO, Ingrid Antunes; KALINOSKI, Anderson; BICUDO, Milene Oliveira Pereira; ANSCHAU, Andréia. BB. Determinação do ponto de carga zero do bioadsorvente obtido do psdeudofruto de uva-do-japão (*Hovenia dulcis* Thunberg). Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v. 37, 2016.

MILLER Jr, G Tyler. **Ciência ambiental**. 11º Edição Norte Americana. Cengage Learning, 2012.

MORA, Admir Lopes; HIGA, Antonio R; HIGA, Rosana Clara V; SIMON, Augusto A. **Melhoramento genético para a produção de tanino no Brasil**. Curitiba, 2001.

NEUBAUER, T.M; KELLER, K; RODRIGUES, B.O; FOLETTTO, E.L; MAZUTTI, M.A; CANCELIER, A. Influência do tratamento ácido em casca de pinhão sobre os parâmetros de equilíbrio e cinéticos no processo de adsorção de corante em

solução aquosa. In XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ. Florianópolis, 2014.

NUNES, José Alves. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 6° ed. Aracaju: Editora J. Andrade, 2012.

OLIVEIRA, Bianca. **Obtenção de água de reuso a partir da adsorção de corantes em lodo de esgoto**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2015.

PEIXOTO, Fabia Pinho; MARINHO, Gloria; RODRIGUES, Kelly. Corantes têxteis: uma revisão. **HOLOS**, v. 5, p. 98-106, 2013.

PEREIRA, Izadora Consalter; GIACOMONI, Mariana. **Produção de adsorvente de baixo custo a partir do lodo de esgoto para remoção de corante de efluente têxtil**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2015.

PINO, Gabriela Alejandra Huamán. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)**. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PINTO, Cristiane Elias de Campos; GARCEZ, Gabriela Soldano. Incineradores de resíduos sólidos municipais, sob a ótica dos princípios da precaução e da sustentabilidade. In: Segundo Congresso Internacional de Direito Ambiental. Santos, 2013.

PIZATO, Everton; LOPES, Aline Chitto; ROCHA, Raquel Dalla Costa; BARBOSA, Aneli de Melo; CUNHA, Mário Antônio Alves. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Ambiental e Sanitária**, v. 22, n. 5, p. 1027-1035, 2017.

PRADO, Marcelo Alexandre; GODOY, Helena Teixeira. Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em pó para gelatina. **Química nova**, v. 27, n. 1, p. 22-26, 2004.

ROSA, Clarissa Helena. **Adsorventes para fenol em meio aquoso: o uso de caule de milho como *template* porogênico**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente**. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K.C.; SANTOS, J.B.O.; BARROS, M.A.S.D.; SILVA, E.A. Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, p. 289-298, 2010.

SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. **Boletim do Pinhão**. Brasil, 2016.

SILVA, HD da et al. Recomendação de solos para *Araucaria angustifolia* com base nas suas propriedades físicas e químicas. **Bol. Pesq. Fl., Colombo**, v. 43, p. 61-74, 2001.

SILVA, C.E.F; GONÇALVES, A.H.S; ABUD, A.K.S. Treatment of textile industry effluents using Orange waste: a proposal to reduce color and chemical oxygen demand. **Water science and Technology**, n. 74, 2016.

SONAI, Gabriela Gava. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SOUZA, Fernanda Batista. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção**. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

TABORDA, Inês Pinto. **Tratamento de águas contaminadas com crómio por adsorção em bioSORVENTES Catiônicos (cascaS de crustáceoS).**

Dissertação (Mestrado integrado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009.

VILAR, Vítor Jorge Pais. **Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduoS da indústria de extracção de agar.** Dissertação (Doutorado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2006.

ZAHARIA, Carmen; SUTEU, Daniela. Textile organic dyes–characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents– a critical overview. In: **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update.** InTech: Fev. 2012. . Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/textile-organic-dyes-characteristics-polluting-effects-and-separation-elimination-procedures-from-in>. Acesso em: 15 de Out. 2016.

APÊNDICE A – Imagens

Neste apêndice constam as imagens durante o processo de realização de algumas análises.

Os resultados estão expressos nos itens: 5.1; 5.2.1; 5.2.6 e 5.3

Figura A.1: Efluente bruto utilizado nas análises



Figura A.2: Casca de pinhão após passar pelo processo de granulometria. Fração que foi utilizada nas análises.



Figura A.3: 1º teste para o tratamento químico – casca em contato com HCl



Figura A.4: Amostra durante o tratamento químico



Figura A.5: Casca de Pinhão em contato com NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, HCl – método de Boehm. Casca libera menos cor quando em contato com ácido.

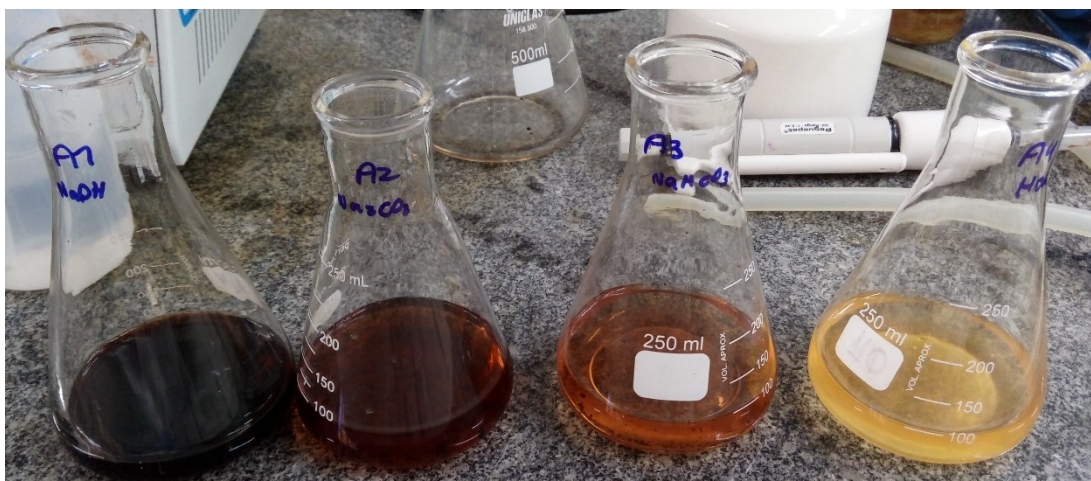


Figura A.6: Amostras após passar pelo 1º planejamento experimental.

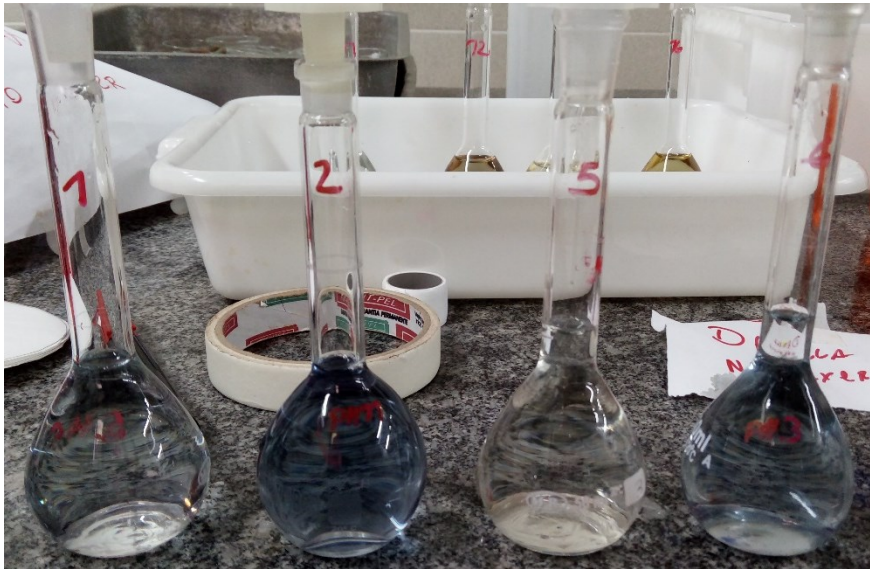


Figura A.7: Amostras após passar pelo 1º planejamento experimental.

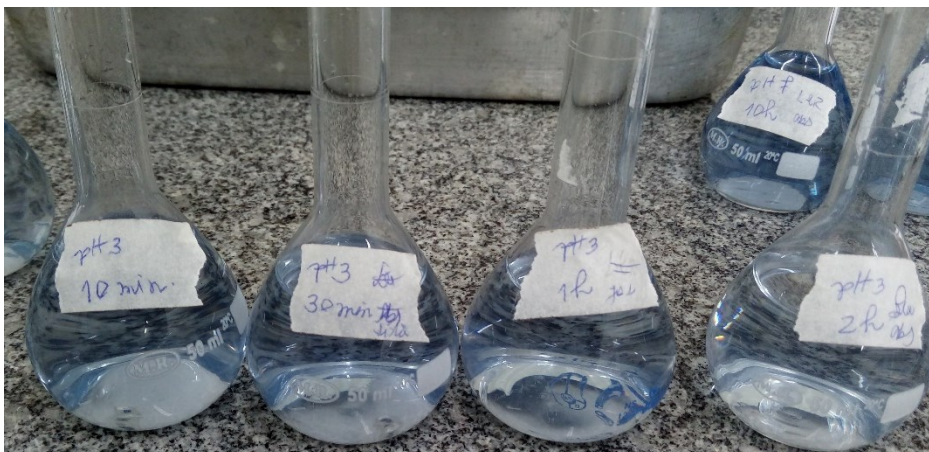


Figura A.8: Amostra após passar pelo 2º planejamento experimental

