

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**LUCAS GAMA**

**REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G DE UM EFLUENTE SINTÉTICO  
COM SEPARAÇÃO POR MEMBRANA E ADSORÇÃO EM CASCA DE PINHÃO**

**APUCARANA**

**2021**

**LUCAS GAMA**

**REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G DE UM EFLUENTE SINTÉTICO  
COM SEPARAÇÃO POR MEMBRANA E ADSORÇÃO EM CASCA DE PINHÃO**

**Removal of the 5G blue reactive dye from a synthetic effluent with membrane  
separation and adsorption on pine nut shell**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes.

**APUCARANA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Apucarana



LUCAS GAMA

**REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G DE UM EFLUENTE SINTÉTICO COM SEPARAÇÃO POR MEMBRANA E ADSORÇÃO EM CASCA DE PINHÃO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 12 de Novembro de 2021

Prof Nehemias Curvelo Pereira, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fabiano Bisinella Scheufele, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Utfpr)

Prof.a Leila Denise Fiorentin Ferrari, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Prof.a Maraisa Lopes De Menezes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Maria Carolina Sergi Gomes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Rubia Michele Suzuki, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 12/11/2021.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pela oportunidade de chegar até aqui.

Aos meus pais (Moises Silva Gama e Josefa da Gama Bezerra) e irmão (Luis Henrique Gama), por todo apoio e compreensão durante toda minha caminhada acadêmica.

À minha namorada (Gabriely Costa dos Santos), que sempre esteve ao meu lado, nos bons e maus momentos.

Aos meus orientadores (Nehemias Curvelo Pereira e Maria Carolina Sérgio Gomes), por toda paciência, dedicação e ensinamentos que me foram passados.

A toda minha família, padrinho e amigos, de Penápolis e Apucarana, que sempre me apoiaram e torceram por mim.

Aos meus companheiros de mestrado (Bruno, Sirlei, Ana, Mariane, João Paulo, Danielli, Virgínia e Mariane), pela amizade e convivência durante todo esse período.

A todos os amigos do grupo Chó'os pingaiada e da república sovetinho, por todos os momentos de descontração e companheirismo.

Aos professores Alessandro Martins, Fernando Alves e Fabiano Scheufele, pelo auxílio e orientação durante a pesquisa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário do Câmpus Apucarana (LAMAP) e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela estrutura e disponibilidade dos equipamentos necessários para realização da pesquisa, além da oportunidade de atuar como técnico nos laboratórios multiusuários e pela bolsa fornecida no último ano.

## RESUMO

O setor têxtil é conhecido pelo alto consumo de água, gerando uma grande quantidade de efluente contendo concentrações elevadas de corantes. Devido à natureza tóxica desses compostos, diferentes métodos foram desenvolvidos para o tratamento de efluentes. A casca do pinhão, que geralmente é considerada um resíduo, sendo descartada, é um possível bioissorvente, em virtude da sua composição lignocelulósica. O presente trabalho teve por objetivo a aplicação do método de separação por membrana e adsorção em casca de pinhão para remoção do corante reativo Azul 5G de um efluente sintético. O corante foi caracterizado em termos de tamanho de partícula e grupos funcionais. No processo de separação por membranas, utilizou-se membranas de polietersulfona e celulose regenerada, em um módulo de filtração frontal. Para a caracterização do adsorvente, foram feitas análises de PCZ, BET, FTIR, MEV e TGA. As isotermas de equilíbrio foram realizadas nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, e as cinéticas de adsorção, nas concentrações de 10, 50, e 90 ppm. O processo combinado de separação por membranas seguido de adsorção em casca de pinhão foi realizado nas melhores condições encontradas nos ensaios. Na caracterização do corante, o tamanho de partícula cresceu com o aumento da concentração apenas na temperatura de 30 °C e pH 2. A membrana de celulose regenerada apresentou os melhores resultados, com uma permeabilidade hidráulica de 158,10 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup>, e uma remoção máxima de corante de 35,9%, na concentração de 50 ppm, pressão de 0,5 bar, com agitação. O processo de limpeza foi eficiente para as duas membranas, com recuperação total do fluxo permeado. Na a caracterização do adsorvente, um PCZ de 5,6 foi encontrado. O material apresentou uma estrutura majoritariamente macroporosa, com área específica de 5,14 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. As análises de FTIR do corante, e do adsorvente antes e depois da adsorção, indicaram que os principais grupos envolvidos na adsorção são hidroxilas e carbonilas do adsorvente. Na análise da influência do pH, o melhor resultado de adsorção foi obtido no pH 2. Todas as isotermas foram favoráveis, no qual os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 50°C, com uma capacidade máxima de adsorção de 83,38 mg g<sup>-1</sup>, e uma remoção de corante de 85% para a concentração inicial de 50 ppm, e 75,7% para a de 70 ppm. O modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste. Na cinética de adsorção, o aumento da concentração deslocou o equilíbrio, sendo alcançado, no máximo, em 4 horas. O modelo que melhor descreveu o processo foi o de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que a adsorção em casca de pinhão é um processo físico, endotérmico, e ocorre de maneira espontânea. O processo combinado de separação por membranas seguido de adsorção em casca de pinhão obteve concentrações finais de 0,6 e 5,4 mg L<sup>-1</sup> para as concentrações iniciais de 50 e 70 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, demonstrando que a combinação desses dois processos na remoção do corante reativo Azul 5G de efluentes têxteis é eficiente e uma alternativa ambiental e economicamente viável.

**Palavras-chave:** processo combinado; celulose regenerada; bioissorvente; ultrafiltração.

## ABSTRACT

The textile industry is recognized for its high level of water consumption, which results in a large quantity of wastewater containing high concentration of dyes. Due to the toxic character of these compounds, diverse methods were developed for the treatment of effluents. The pine nut shell, commonly discarded as a residue, is a viable biosorbent, because of its lignocellulosic composition. This work aimed at applying the methods of membrane separation and adsorption on pine nut shells to remove the reactive blue 5G dye from synthetic effluents. The dye was characterized in terms of particle size and functional groups. In the membrane separation process, polyethersulfone and regenerated cellulose membranes were utilized in a dead-end membrane module. For the adsorbent's characterization, PCZ, BET, FTIR, MEV and TGA analysis were carried out. Equilibrium isotherms were performed at 30, 40 and 50°C temperature, and adsorption kinetics in the concentration of 10, 50 and 90 ppm. The combined process of membrane separation followed by adsorption on the pine nut shell was applied considering the best operating conditions found. During the dye's characterization, the size of the particle grew with the concentration increase only at 30°C and pH 2. The regenerated cellulose membrane provided the best results, with a hydraulic permeability of  $158,10 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  and maximum dye removal of 35,9%. This was performed with a 50 ppm concentration, 0,5 bar pressure and agitation. The cleaning process was efficient for the two membranes, and the permeated flow was fully recovered. In the adsorbent's characterization, a 5,6 PCZ was found. The material showed a structure that was mostly macroporous, with an specific area of  $5,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The FTIR analysis of the dye and the adsorbent before and after the adsorption, suggested that the hydroxyl and carboxyl are the main functional groups associated with the adsorption. After analysing the influence of pH, the best adsorption result was achieved at pH 2. All of the isotherms were favorable, and the best results were obtained at 50°C, with a maximum adsorption capacity of  $83,38 \text{ mg g}^{-1}$ , and 85% of dye removal for the initial concentration of 50 ppm, whereas 75% for the 70 ppm concentration. The Freundlich model was shown as the best adjustment. In adsorption kinetics, the increase in concentration shifted the equilibrium, which was achieved in 4 hours, at most. The pseudo-second order model was the one that best described the process. The thermodynamic parameters revealed that the adsorption on pine nut shells is a physical and endothermic process that occurs spontaneously. The combined process of membrane separation followed by adsorption on pine nut shells obtained the final concentrations of 0,6 and 5,4  $\text{mg L}^{-1}$  for the initial concentrations of 50 and 70  $\text{mg L}^{-1}$ , respectively, demonstrating that these processes combination is efficient in removing the reactive blue 5G dye from textile effluents and it is an environmentally and economically viable alternative.

**Keywords:** combined process; regenerated cellulose; biosorbent; ultrafiltration.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo da indústria têxtil de algodão. ....	20
Figura 2 - Estrutura molecular do corante reativo Azul 5G.....	28
Figura 3 - Processos impulsionados pelo gradiente de pressão e suas principais características. ....	34
Figura 4 - Influência dos fenômenos de polarização de concentração e fouling no fluxo permeado.....	39
Figura 5 - Possíveis perfis da isoterma de adsorção.....	44
Figura 6 - Classificação de isotermas de adsorção em fase gasosa, de acordo com a porosidade.....	45
Figura 7 - Classificação de isotermas para adsorção líquida. ....	46
Figura 8 – Representação das etapas do processo de adsorção. ....	51
Figura 9 - Esquematização do sistema de filtração frontal.....	63
Figura 10 – FTIR do corante reativo Azul 5G.....	71
Figura 11 - Fluxo permeado de água destilada em função da pressão para membrana de polietersulfona. ....	72
Figura 12 - Fluxo permeado de água destilada em função da pressão para membrana de celulose regenerada.....	73
Figura 13 - Fluxo permeado em função do tempo para a membrana de polietersulfona nas pressões de a) 3 bar, b) 2 bar, c) 1 bar, d) 1 bar com agitação e e) 0,5 bar com agitação.....	74
Figura 14 - Fluxo permeado em função do tempo para a membrana de celulose regenerada nas pressões de a) 3 bar, b) 2 bar, c) 1 bar, d) 1 bar com agitação, e) 0,5 bar com agitação e f) 0,5 bar com agitação, na concentração de 70 ppm. ....	75
Figura 15 - PCZ da casca do pinhão em solução de NaCl, com variação do pH de 2 a 12. ....	80
Figura 16 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> em casca de pinhão. ....	81
Figura 17 - FTIR do corante reativo Azul 5G (azul) e da casca do pinhão, antes (vermelho) e depois (preto) da adsorção. ....	82
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura para a casca do pinhão a) e c) 500x, b) e d) 1500x. ....	84
Figura 19 - Curva de TG e DTG para a casca do pinhão, de 25 à 700 °C. ....	85

Figura 20 - Variação de absorvância, em diferentes pHs, para água destilada após contato com a casca do pinhão, a 30 °C.....	86
Figura 21 - Isotermas de equilíbrio da adsorção do corante reativo Azul 5G em casca de pinhão, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, em pH 2. ....	88
Figura 22 - Percentagem de remoção do corante reativo Azul 5G na adsorção em casca de pinhão, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, em pH 2. ....	89
Figura 23 - Curvas cinéticas da adsorção do corante reativo Azul 5G em casca de pinhão, nas concentrações de 10, 50 e 90 ppm, em pH 2 e 50 °C. ....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho médio de partículas em diferentes concentrações, pHs e temperaturas. ....	70
Tabela 2 - Fluxo permeado médio para as membranas de polietersulfona e celulose regenerada, em diferentes pressões. ....	72
Tabela 3 - Fluxo permeado, concentração final e percentagem de remoção dos ensaios de filtração com as membranas de polietersulfona e celulose regenerada, em diferentes pressões. ....	75
Tabela 4 - Área específica, área de microporos e volume de poros da casca do pinhão. ....	81
Tabela 5 - Valores de absorvância média para cada pH na adsorção do corante reativo Azul 5G em casca de pinhão, em 30 ppm. ....	87
Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados na adsorção do corante reativo azul 5G em casca de pinhão, nas temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C.....	90
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich, nas concentrações de 10, 50 e 90 ppm, 50°C e pH 2.....	93
Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção em mono e multicamada, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. ....	95
Tabela 9 - Concentração final e percentagem de remoção do corante reativo Azul 5G, pelos processos de separação com membranas, adsorção em casca de pinhão e processo combinado de membrana + adsorção, nas concentrações de 50 e 70 ppm. ....	96

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
DLS	espalhamento de luz dinâmico
DTG	derivada da análise termogravimétrica
FTIR	espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier
HCl	ácido clorídrico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MF	microfiltração
NaCl	cloreto de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
NF	nanofiltração
PCZ	ponto de carga zero
pH	potencial hidrogeniônico
RO	osmose reversa
TGA	análise termogravimétrica
UF	ultrafiltração

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1 A indústria têxtil</b> .....	<b>18</b>
2.1.1 Processo de produção têxtil .....	19
2.1.2 Efluente têxtil .....	23
<b>2.2 Corantes</b> .....	<b>24</b>
2.2.1 Fixação dos corantes .....	24
2.2.2 Classificação dos corantes .....	25
2.2.3 Corante reativo Azul 5G .....	28
<b>2.3 Processo de separação por membrana</b> .....	<b>28</b>
2.3.1 Morfologia e composição da membrana .....	29
2.3.2 Membranas poliméricas .....	30
2.3.3 Força motriz e transporte .....	31
<u>2.3.3.1 Gradiente de pressão como força motriz</u> .....	<u>32</u>
2.3.4 Compactação e permeabilidade hidráulica da membrana .....	34
2.3.5 Fatores que influenciam o processo de separação por membranas .....	36
<u>2.3.5.1 Polarização de concentração</u> .....	<u>36</u>
<u>2.3.5.2 Incrustação</u> .....	<u>37</u>
2.3.6 Limpeza das membranas .....	39
<b>2.4 Adsorção</b> .....	<b>40</b>
2.4.1 Fatores que influenciam na adsorção .....	41
2.4.2 Isotermas de adsorção .....	43
<u>2.4.2.1 Isoterma de Langmuir</u> .....	<u>47</u>
<u>2.4.2.2 Isoterma de Freundlich</u> .....	<u>48</u>
<u>2.4.2.3 Isoterma de Sips</u> .....	<u>49</u>
<u>2.4.2.4 Isoterma de BET</u> .....	<u>50</u>

2.4.3 Cinética de adsorção.....	50
<u>2.4.3.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....</u>	<u>52</u>
<u>2.4.3.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem.....</u>	<u>52</u>
<u>2.4.3.3 Equação de Elovich.....</u>	<u>53</u>
2.4.4 Termodinâmica de adsorção.....	54
2.4.5 Adsorventes alternativos.....	55
<u>2.4.5.1 Materiais lignocelulósicos.....</u>	<u>56</u>
<u>2.4.5.2 Casca de pinhão.....</u>	<u>58</u>
<b>2.5 Estado da arte.....</b>	<b>59</b>
<b>2.6 Conclusão da revisão bibliográfica.....</b>	<b>61</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>62</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>62</b>
<b>3.2 Métodos.....</b>	<b>62</b>
3.2.1 Caracterização da solução de corante.....	62
3.2.2 Processo de separação por membrana.....	63
<u>3.2.2.1 Módulo de separação por membrana.....</u>	<u>63</u>
<u>3.2.2.2 Permeabilidade hidráulica da membrana.....</u>	<u>63</u>
<u>3.2.2.3 Ensaio de separação por membrana com solução de corante.....</u>	<u>64</u>
<u>3.2.2.4 Limpeza da membrana.....</u>	<u>65</u>
3.2.3 Adsorção.....	65
<u>3.2.3.1 Preparação do adsorvente.....</u>	<u>65</u>
<u>3.2.3.2 Caracterização do adsorvente.....</u>	<u>66</u>
3.2.3.2.1 <i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i> .....	66
3.2.3.2.2 <i>Parâmetros texturais</i> .....	66
3.2.3.2.3 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> ....	67
3.2.3.2.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	67
3.2.3.2.5 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	67

3.2.3.3 Influência do pH no adsorvente.....	67
3.2.3.4 Influência do pH na adsorção.....	68
3.2.3.5 Isotermas de adsorção.....	68
3.2.3.6 Cinética de adsorção.....	69
3.2.4 Processo Combinado.....	69
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>4.1 Caracterização do corante.....</b>	<b>70</b>
<b>4.2 Processo de separação por membranas.....</b>	<b>71</b>
4.2.1 Permeabilidade hidráulica das membranas.....	72
4.2.2 Ensaio de separação por membranas com solução de corante.....	74
4.2.3 Limpeza das membranas.....	79
<b>4.3 Adsorção.....</b>	<b>79</b>
4.3.1 Caracterização do adsorvente.....	79
4.3.1.1 Ponto de carga zero.....	80
4.3.1.2 Parâmetros texturais.....	81
4.3.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	82
4.3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	84
4.3.1.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	85
4.3.2 Influência do pH no adsorvente.....	86
4.3.3 Influência do pH na adsorção.....	87
4.3.4 Isotermas de equilíbrio.....	88
4.3.5 Cinética de adsorção.....	91
4.3.6 Termodinâmica de adsorção.....	94
<b>4.4 Processo combinado.....</b>	<b>95</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>98</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>101</b>

<b>APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CORANTE REATIVO AZUL 5G, EM pH 6. ....</b>	<b>121</b>
<b>APÊNDICE B – AJUSTES DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>123</b>
<b>APÊNDICE C – GRÁFICOS UTILIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS. ....</b>	<b>126</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Considerada como uma indústria vital e emergente no mundo, a indústria têxtil ganha destaque no quesito de consumo de água em seu processamento (HOLKAR *et al.*, 2016), sendo utilizado, em média, 0,06 a 0,40 m<sup>3</sup> de água por quilo de produto têxtil fabricado (LAQBAQBI *et al.*, 2018; MOKHTAR; LAU; ISMAIL, 2014). Essa elevada quantidade de água acarreta em um dos maiores problemas da indústria, a geração de um grande volume de águas residuais que, segundo Dasgupta *et al.* (2015), pode gerar até cerca de 200 a 350 m<sup>3</sup> por tonelada de produto.

De acordo com Nadeem *et al.* (2019), mais de 3600 corantes e 8000 produtos químicos já foram utilizados por indústrias têxteis. Devido a este fato, o efluente gerado possui uma natureza altamente tóxica, constituindo-se principalmente de corantes, além de produtos químicos complexos, sais inorgânicos, sólidos totais suspensos e dissolvidos, o que promove uma alta demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e salinidade (DASGUPTA *et al.*, 2015; KANT, 2012).

Considerados os principais contaminantes dos efluentes têxteis, os corantes possuem alto peso molecular, baixa biodegradabilidade, estrutura complexa e ainda podem ser mutagênicos e cancerígenos (DASGUPTA *et al.*, 2015). A presença dessas substâncias em águas residuais as tornam profundamente nocivas não somente aos seres humanos, mas também, ao meio ambiente, uma vez que as moléculas de corante interferem na transparência da água, impedindo, assim, a penetração da luz e diminuindo a solubilidade do oxigênio (LAQBAQBI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2009). Nadeem *et al.* (2019) relatam que, por ano, são descarregadas, aproximadamente, 280.000 toneladas de corantes no planeta.

Mediante a isto, várias técnicas de tratamento têm sido aplicadas em águas residuais têxteis com o intuito de diminuir o impacto ambiental e até reutilizar as mesmas. Como por exemplo: processos físicos (adsorção, separação por membrana, troca iônica); químicos (coagulação/floculação, oxidação química, oxidação fotocatalítica, ozonização) e biológicos (aeróbicos e anaeróbicos) (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; TAVANGAR *et al.*, 2019).

O processo de separação por membranas se tornou um método competitivo na purificação de águas residuais, pois apresenta algumas vantagens quando comparado aos demais processos convencionais, tais como: alta seletividade,

eficiência na redução de DQO, baixo consumo de energia e de produtos químicos, tecnologia simples e compacta (DASGUPTA *et al.*, 2015; FERRARI, 2009; TAVANGAR *et al.*, 2019).

Outro processo considerado muito eficaz na purificação de águas residuais é a adsorção, que possui como vantagens: operação fácil, flexibilidade, tecnologia ecológica, alta adaptabilidade e baixo custo (dependendo do adsorvente utilizado). Visando a economia do processo, diversos materiais naturais e resíduos estão sendo estudados como adsorventes alternativos, a fim de se obter uma eficiência maior, com um custo operacional reduzido (FIORENTIN, 2010; SCHEUFELE, 2014; RAJUMON *et al.*, 2019).

Como exemplo desses adsorventes alternativos temos a casca do pinhão, um resíduo agrícola oriundo da semente da *Araucaria angustifolia* (Pinheiro do Paraná). Pouco utilizado na indústria alimentícia, esse material geralmente é descartado, com uma estimativa de até 700 toneladas por ano na região sul do Brasil (PROTZEK *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2020).

Com a alta disponibilidade de material descartado, e sua composição rica em lignina e celulose (com até 40%), a casca do pinhão torna-se uma opção viável de estudo como adsorvente, pois a utilização deste no processo pode contribuir para a diminuição da quantidade de resíduo, agregando valor ao material, e reduzir o custo operacional do processo, ao optar por um biossorvente (CASTRO, 2018; QIN *et al.*, 2020).

Devido à complexidade de certos tipos de efluentes, alguns métodos são insuficientes para alcançar os parâmetros exigidos na legislação. Assim, é comum a utilização de pré-tratamentos ou combinações de diferentes técnicas para aumentar a eficiência do processo (ALARDHI; ALBAYATI; ALRUBAYE, 2020; TAVANGAR *et al.*, 2019).

Neste contexto, é indiscutível a necessidade de se encontrar métodos eficientes e de baixo custo para remoção dos corantes de efluentes têxteis antes de serem lançados em corpos hídricos. Logo, um processo combinado do método de separação por membranas e adsorção em casca de pinhão pode ser uma opção viável para este propósito.

O presente trabalho teve por objetivo a aplicação do processo de separação por membranas, seguido por adsorção em casca de pinhão, na remoção do corante reativo Azul 5G de uma solução sintética. O enfoque deste estudo está na utilização

de membranas obtidas comercialmente e de um resíduo sólido no tratamento de um efluente industrial, visando solucionar dois contratempos encontrados na região sul do país, o descarte da casca de pinhão, e a quantidade de corantes presente nos efluentes têxteis.

Para se alcançar tal objetivo, foi necessário: a caracterização do corante, em termos de tamanho de partícula e grupos funcionais; caracterizar as membranas em termos de permeabilidade hidráulica; analisar a eficiência da utilização de membranas poliméricas na retenção do corante reativo azul 5G; avaliar o processo de limpeza das membranas; preparar e caracterizar o adsorvente em termos de sua estrutura física e química; estudar os parâmetros do processo de adsorção (pH, temperatura, concentração e tempo de equilíbrio); ajustar e analisar os modelos de isotermas de equilíbrio e cinética de adsorção; avaliar o processo combinado de separação por membranas seguido por adsorção em casca de pinhão.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A indústria têxtil

A indústria têxtil foi de suma importância no processo de industrialização do Brasil, sendo a primeira a se desenvolver no país. Embora haja relatos de que o algodão já era utilizado pelos índios antes da chegada dos portugueses ao Brasil, e de que em algumas regiões mantiveram-se o seu cultivo, não era de interesse dos portugueses o desenvolvimento deste setor (CLEMENTINO, 2012; FUJITA, 2015; STEIN, 1979).

Apenas a partir do século XIX a indústria têxtil passou a ter relevância no cenário brasileiro. De 1844 até o final do século, houve um grande crescimento do setor, devido a algumas ações tomadas pelo governo, como com a criação da tarifa Alvez Branco (que estabelecia taxas altas para produtos importados) e o incentivo à importação de maquinário, suspendendo as tarifas alfandegárias. Em 1866, as fábricas que se concentravam na Bahia passam a se concentrar na região centro-sul (São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais) (FUJITA, 2015).

O crescimento da indústria continuou no início do século XX, onde o país começou a exportar algodão. Entretanto, o país passou por uma fase de desaceleração nos períodos da Primeira Guerra Mundial e crise de 29, seguido de um rápido crescimento nos anos 30 e durante a Segunda Guerra Mundial (FUJITA, 2015).

O setor têxtil continuou se desenvolvendo desde então, passando por momentos de crescimento e estagnação com o passar do tempo, como a rápida evolução proporcionada pelo Plano Nacional de Desenvolvimento de Juscelino Kubitschek, o período de recessão dos anos 60, a volta da ascensão na década de 70 e a estagnação dos anos 80. A abertura geral da economia que o Brasil vivenciava em 1990 trouxe uma nova perspectiva ao setor têxtil e, mesmo que tecnologicamente atrasado em relação aos demais países, voltou a se desenvolver com o passar dos anos (COSTA; BERMAN; HABIB, 2000; FUJITA, 2015).

As indústrias do setor têxtil do Brasil têm, então, se desenvolvido gradativamente durante os seus quase duzentos anos de existência, de modo que o país alcançou o posto de quinto maior produtor têxtil, atrás apenas de China, Índia, Estados Unidos e Paquistão (ABIT, 2018; OLIVEIRA; LIMA, 2017).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (Abit), em 2018, o setor têxtil representou 16,7% dos empregos no país e um total de 27,5 mil empresas em todo território nacional, com um investimento de cerca de 3,1 milhões de reais e uma produção média têxtil de 1,3 milhões de toneladas, estimando-se um consumo total de corantes de 26500 toneladas por ano (SANTOS *et al.*, 2017).

O estado do Paraná aparece como o quarto maior produtor do país, como 8,8%, perdendo para São Paulo (29%), Santa Catarina (17,1%) e Minas Gerais (11,5%) (GOTEX, 2017). Em relação ao território paranaense, vale destacar a região conhecida como corredor da moda, formada pelas cidades de Apucarana, Cianorte, Londrina e Maringá, que formam um polo industrial têxtil (OLIVEIRA; LIMA, 2017).

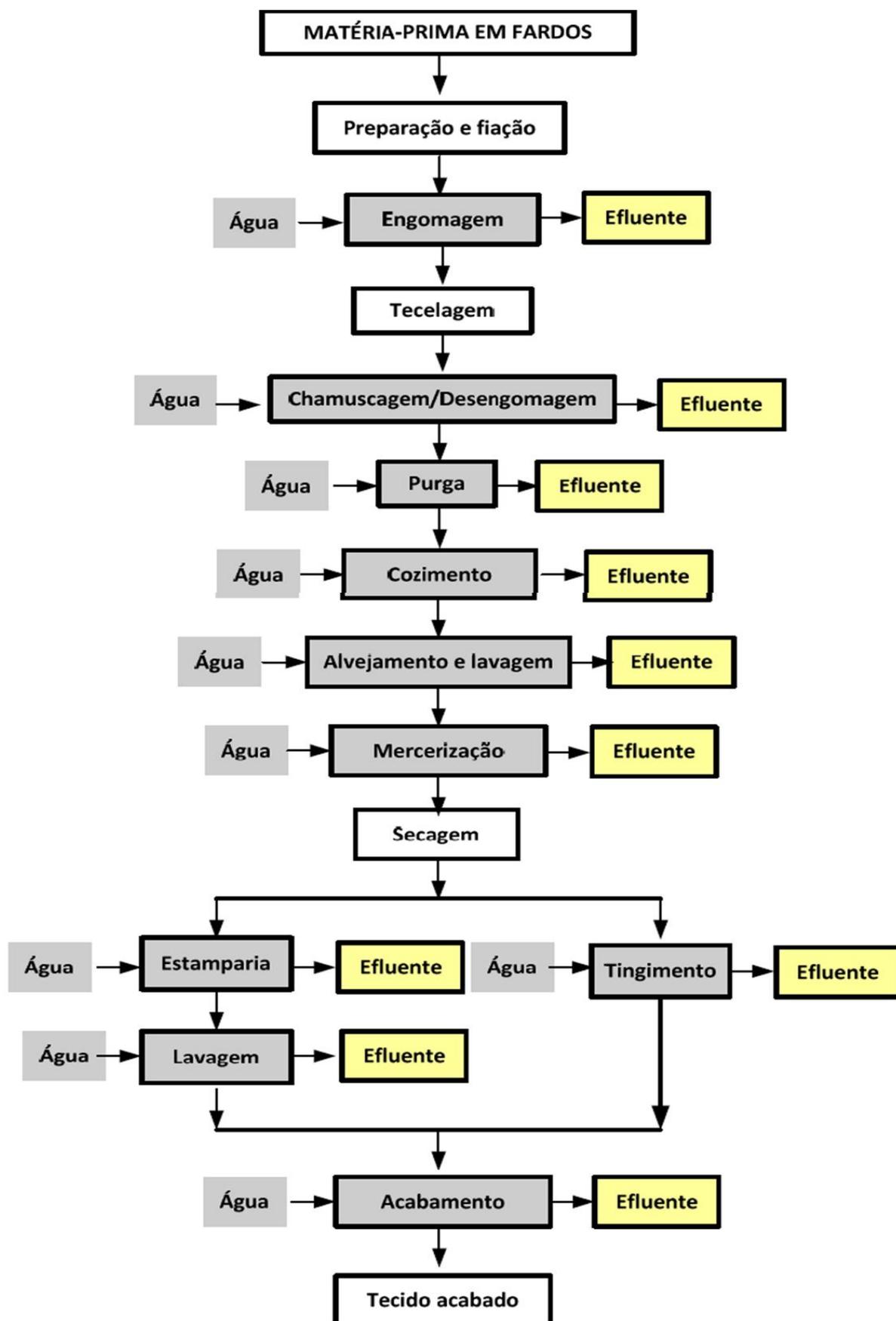
### 2.1.1 Processo de produção têxtil

Para se entender melhor a origem e as características do efluente gerado pela indústria têxtil, é necessário o estudo de seu processo de produção. A cadeia de produção têxtil pode ser constituída dos seguintes segmentos: fiação, tecelagem, malharia, beneficiamento e confecção, sendo o beneficiamento um dos mais importantes tanto na produção quanto na geração de efluentes, devido ao número de processos realizados e a quantidade de água utilizada em cada um deles (STROHER, 2010).

Com o objetivo de transformar os materiais têxteis em artigos brancos, tingidos, estampados e acabados, o beneficiamento têxtil pode ser dividido em três fases, o beneficiamento primário (inspeção, mercerização, alcalinização, purga e alvejamento), beneficiamento secundário (tingimento e estampagem) e o beneficiamento terciário (acabamento) (LEÃO, 2002; RUTZ, 2007).

O fluxograma simplificado do processo de produção da indústria têxtil de algodão está representado na Figura 1, evidenciando as etapas de maior consumo de água e, conseqüentemente, geração de efluente.

Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo da indústria têxtil de algodão.



Fonte: Sauer (2002).

- **Matéria-prima** – As fibras têxteis utilizadas no processo de produção podem ser divididas em fibras naturais e sintéticas, sendo a celulose e a proteína a base das naturais, enquanto que as sintéticas mais empregadas são a viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico (GUARATINI; ZANONI, 2000; STROHER, 2014).
- **Fiação** – A matéria-prima é processada nos abridores, cardas, penteadeiras, batedores, maçaroqueiras, passadores, retorcedoras, filatórios e conicaleiras. Nesta etapa, não há a geração de efluente, pois é um processo a seco (BRAILE; CAVALCANTI, 1993; STROHER, 2010).
- **Engomagem** – Este processo tem por objetivo aumentar a resistência mecânica dos fios (de modo a aguentarem os esforços no processo de tecelagem) aplicando uma goma sobre eles. Para cada tipo de fio uma goma específica é aplicada, a fim de se obter características como resistência à abrasão, fácil desengomagem, fluidez e poder de penetração, poder de adesão às fibras e ser biodegradável, entre outras (FERRARI, 2009; MENEZES, 2010).
- **Tecelagem** – Os fios são transformados em tecidos, nos teares. Esta etapa também é realizada a seco, não havendo geração de efluente (BRAILE; CAVALCANTI, 1993; STROHER, 2010).
- **Chamuscagem e Desengomagem** – A chamuscagem é empregada com o intuito de se eliminar, por meio de chamas, as fibrilas e pequenas sujeiras e partículas presentes na superfície do tecido, melhorando assim, sua aparência. A desengomagem, por sua vez, serve para retirar a goma e demais produtos provenientes da engomagem. Para isso, o tecido passa por um tratamento a fim de tornar a goma solúvel em água, possibilitando sua remoção com uma lavagem (EPA, 1997; MENEZES, 2010; FERRARI, 2009).
- **Purga** – Tem por objetivo a retirada de compostos como óleo, gorduras e ceras existentes na fibra ou resultante do processo de produção. Geralmente são

adicionados materiais umectantes, detergentes, agentes complexantes, redutores e dispersantes (MENEZES, 2010; RUTZ, 2007).

- **Cozimento** – Etapa de branqueamento, geralmente em meio alcalino, que remove impurezas do material têxtil. As condições do processo variam de acordo com as características do tecido (EPA, 1997; STROHER, 2014).
- **Alvejamento** – Tratamento que remove a cor amarelada das fibras, conferindo brancura aos tecidos. Necessário nos processos em que o produto final é branco ou tinto em cores claras. O hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio e o clorito de sódio são os alvejantes mais comuns, entretanto, alguns auxiliares podem ser empregados durante o processo e lavagem, como ácido sulfúrico, soda cáustica, bissulfito de sódio e surfactantes, o que aumenta a carga poluidora do efluente (PERES; ABRAHÃO, 1998; STROHER, 2014).
- **Mercerização** – Com o objetivo de atribuir maior brilho, absorção de corantes e resistência ao tecido de algodão, a mercerização consiste em um banho de soda cáustica concentrada, seguida de uma lavagem com ácido para correção do pH (ANDRADE FILHO; SANTOS, 1987; MENEZES, 2010).
- **Estamparia** – É o processo de coloração em locais específicos do tecido, podendo ser aplicado cores e estampas por diferentes técnicas e equipamentos. Em alguns casos, esta etapa é considerada o toque final de produtos já confeccionados (MENEZES, 2010).
- **Tingimento** – Etapa em que há a coloração do tecido por meio da aplicação de corantes. Neste processo, ocorre a adsorção e difusão dos corantes para o interior da fibra, onde o grau de adesão depende de fatores como pH, temperatura, tempo de contato, auxiliares químicos e natureza dos materiais. Uma lavagem é realizada ao fim do tingimento para a remoção dos corantes não fixados e dos produtos químicos (EPA, 1997; MENEZES, 2010; STROHER, 2010).

- **Acabamento** – Último processo do beneficiamento têxtil, utilizado para melhorar aspectos e propriedades do material de acordo com a necessidade do consumidor, tais como brilho, toque, aparência, resistência, estabilidade, caimento e repelência a sujeira, água e fogo (ANDRADE FILHO; SANTOS, 1987; FERRARI, 2009; MENEZES, 2010).

### 2.1.2 Efluente têxtil

Como visto na Figura 1, a maioria dos passos da linha de produção de um material têxtil utilizam a água durante ou ao final do seu processo. Desse modo, a composição do efluente gerado torna-se bem heterogênea e varia de acordo com as matérias primas, corantes e auxiliares químicos utilizados, além das técnicas e equipamentos aplicados em cada etapa. Geralmente, esses efluentes são tóxicos, não biodegradáveis e possuem uma forte coloração, sendo este último um indicativo do grau de poluição, visto que, os corantes reduzem a passagem da radiação solar, diminuindo a fotossíntese natural, podendo causar toxicidade aguda e crônica nos ecossistemas (CALVETE, 2011; CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002; STROHER, 2014).

Juntamente com a cor elevada, os efluentes podem conter alta demanda química e bioquímica de oxigênio, alta temperatura, pH flutuante, grande concentração de sólidos suspensos e matéria orgânica, compostos orgânicos clorados, surfactantes e metais pesados (CALVETE, 2011; CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002).

Em relação à concentração de corantes em um efluente têxtil, alguns autores relatam variar entre 10-200 ppm (ALI; HAMEED; AHMED, 2009; SCREMIN, 2015). Contudo, alguns trabalhos utilizando efluentes têxteis reais, encontraram uma concentração média de corantes entre 40 e 70 ppm (FERRARI, 2009; MEIYAZHAGAN *et al.*, 2020; MENEZES, 2010; PERINI *at al.*, 2012; RISTOW; BELLI, 2019).

## 2.2 Corantes

Segundo Burkinshaw (2016), um corante é uma substância, geralmente orgânica, que tem a finalidade de conferir cor a um substrato por meio de absorção, adsorção, reação, ou sendo depositado sobre o mesmo. Possuem como característica a absorção da luz visível (350 nm a 760 nm), sendo integrantes de um grupo de material chamados colorantes (CALVETE, 2011; ZOLLINGER, 1991).

Embora a origem dos corantes não possa ser especificamente datada, há sinais de que desde as primeiras civilizações este material tem sido utilizado. Em época de guerra, os primitivos usavam pigmentos para pintar o corpo, além de marcar território, árvores e rochas. No período glacial, as pinturas feitas nas paredes das cavernas por caçadores consistiam de fuligem e ocre. Há indícios que há mais de 2500 anos, no Egito, corantes eram empregados em embalagem de múmias e manuscritos, enquanto que na Índia, eram utilizados para tingir tecidos (BURKINSHAW, 2016; DELAMARE; GUINEAU, 2000; ROYER, 2008).

O negro de fumo foi o primeiro corante conhecido pelo homem, sendo composto de carvão leve obtido da combustão incompleta de materiais orgânicos e aplicado em pinturas e fabricação de tintas (PINTO, 2012). O uso exclusivo de corantes provenientes de origem natural como da extração de vegetais, insetos, moluscos e minerais, perdurou até o meio do século XIX, mais precisamente até 1856, quando o químico inglês William Henry Perkin descobriu o corante sintético malva. A partir de então, se iniciou a produção dos corantes orgânicos sintéticos em grande escala (ZANONI; CARNEIRO, 2016; ZOLLINGER, 1991).

Zanoni e Carneiro (2016) relatam que, em 2016, foram produzidos em larga escala mais de 34.500 corantes e pigmentos, sendo empregados hoje, em diversos processos, como os das indústrias têxteis, tintas e revestimentos, couro, alimentos e bebidas, papel, cosméticos, cuidados pessoais, plásticos, entre outros. Em que, a indústria têxtil, representa a maior parte do mercado global de corantes sintéticos, chegando a 62,2% em 2018 (PHAN *et. al*, 2021; TBRC, 2019).

### 2.2.1 Fixação dos corantes

Para que ocorra a fixação dos corantes à fibra, normalmente utilizam-se soluções aquosas, e a interação entre eles pode ser estabelecida pelos seguintes

meios: ligação iônica, força de Van de Waals, ligação covalente ou ligação de hidrogênio (CARDOSO, 2012; GUARATINI; ZANONI, 2000).

As ligações iônicas são interações mútuas entre as cargas iônicas opostas presentes na fibra e no corante. Como exemplos desse tipo de interação tem-se a tintura da lã, seda e poliamida (CARDOSO, 2012; GUARATINI; ZANONI, 2000).

As forças de Van der Waals baseiam-se na aproximação máxima entre os orbitais  $\pi$  dos componentes, assim, por meio da afinidade entre eles, as moléculas do corante fixam-se firmemente sobre a fibra. A tintura de lã e poliéster com corantes que possuem alta afinidade por celulose são alguns exemplos em que ocorrem essa interação (GUARATINI; ZANONI, 2000; ROYER, 2008).

A ligação covalente é caracterizada por uma reação de substituição nucleofílica, onde um grupo eletrofílico do corante se liga a um grupo nucleofílico da fibra. Na tintura da fibra de algodão é presenciado esse tipo de interação (CARDOSO, 2012; GUARATINI; ZANONI, 2000; PINTO, 2012).

Quando há a interação entre pares de elétrons livres de átomos doadores da fibra com átomos de hidrogênio ligados covalentemente ao corante, caracteriza-se uma ligação de hidrogênio. Esse tipo de interação é observado nos processos de tintura de lã, seda e fibras sintéticas (GUARATINI; ZANONI, 2000; ROYER, 2008).

### 2.2.2 Classificação dos corantes

No geral, os corantes são classificados de duas formas, de acordo com a sua estrutura química ou pelo método de fixação à fibra têxtil (CHRISTIE, 2015; COSTA, 2020).

Para classificar de acordo com a estrutura química, deve-se analisar o grupo cromóforo do corante, que é a estrutura responsável pela sua coloração. As classes mais pertinentes desses grupos são: azo, antraquinona, metalizado, indigoide, sulfurosos, nitro e nitrosos, entre outros (ZANONI; CARNEIRO, 2016; ZOLLINGER, 1991).

A principal classe, representando de 60 à 70% dos corantes sintéticos comerciais, é a dos corantes azo, que se caracterizam pela presença de um ou mais grupamentos (-N=N-) em sua estrutura. A facilidade de obtenção desses compostos (via diazotização e acoplamento) é o que os tornam tão comuns e atrativos, conferindo-lhes uma estrutura altamente conjugada (adquirindo larga faixa espectral

de cores) e propriedades físico-químicas desejáveis (BENKHAYA; M' RABET; HARFI, 2020; SHANKARLING; DESHMUKH; JOGLEKAR, 2017; SINHA *et al.*, 2018).

Para a classificação pelo método de fixação, é necessário analisar tanto o tipo de fibra têxtil utilizada, quanto o grupo auxocromo, que é o grupo funcional precursor da fixação do corante à fibra e da intensificação da cor. Os auxocromos mais comuns são: etila, hidroxila, metóxi, etóxi, amino, sulfônico, nitro, cloro e bromo (BENKHAYA; M' RABET; HARFI, 2020; CHRISTIE, 2015; SCHIMMEL, 2008). Entre as principais classes estão os corantes reativos, ácidos, azoicos, à cuba, dispersos, diretos, básicos, de enxofre, pré-metalizados, solventes e branqueadores, ganhando destaque os reativos, com 23,6% do total produzido (em que 80% destes são corantes azo) (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZANONI; CARNEIRO, 2016; ZOLLINGER, 2003).

Algumas classificações de acordo com o método de fixação do corante estão descritas a seguir.

- Ácidos – chamados também de corantes aniônicos, são compostos geralmente por sais de ácido sulfônicos ou outros grupos ácidos, solúveis em água, e aplicados no tingimento de fibras proteicas e poliamídicas (CALVETE, 2011; GUARATINI; ZANONI, 2000; SCHIMMEL, 2008).
- Azoicos – são sintetizados sobre a fibra com a aplicação de naftol e uma base. Compostos insolúveis em água, esses corantes são empregados em fibras celulósicas, viscoses, poliamidas e sedas (CALVETE, 2011; VENKATARAMAN, 1974).
- À cuba – São compostos insolúveis em água, sendo transformados em parcialmente solúveis pela ação de um agente redutor em um meio alcalino. Com afinidade pela celulose, são absorvidos pela fibra e, posteriormente, oxidados com o ar, formando um pigmento insolúvel em seu interior (PINTO, 2012; SOARES, 1998).
- Básicos – chamados também de corantes catiônicos, são compostos geralmente por hidrocloreto ou sais de base orgânica, são solúveis em água e

aplicados no tingimento fibras acrílicas (CALVETE, 2011; VENKATARAMAN, 1974).

- De enxofre – com a presença de enxofre em sua molécula, são compostos insolúveis em água, podendo ser dissolvidos em agente redutores, como sulfito de sódio e hidrossulfito de sódio. Possuem afinidade com fibras celulósicas e são aplicados para conferir cores escuras como preto, verde oliva e azul marinho (PINTO, 2012; SCHEUFELE, 2014; SOARES, 1998).
- Diretos – semelhantes aos corantes ácidos, são solúveis em água, aniônicos, e diferem apenas por possuírem alta afinidade pelas fibras celulósicas (PINTO, 2012; SOARES, 1998).
- Dispersos – chamados também de corantes não-iônicos, são compostos orgânicos finamente divididos, insolúveis em água, sendo usado na forma de suspensão em fibras sintéticas, como nylon, poliéster, diacetato de celulose e fibras acrílicas (CALVETE, 2011; VENKATARAMAN, 1974).
- Reativos – aplicados nas fibras celulósicas, proteicas e poliamidas, são compostos solúveis em água, que possuem grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com os sítios reativos das fibras (PINTO, 2012; SOARES, 1998).

Por possuírem características como facilidade de produção, variedade, resistência à degradação, boa estabilidade durante a lavagem e procedimentos de tingimento simples, os corantes reativos são largamente empregados na indústria têxtil. Todavia, devido à alta solubilidade desses compostos em água e por terem baixos níveis de fixação nas fibras, uma parte considerável é perdida nos efluentes (CALVETE, 2011; KURBUS; SLOKAR; MARECHAL, 2002).

Como citado anteriormente, os corantes reativos são os mais produzidos mundialmente, sendo que os principais possuem como grupo cromóforo a função azo ou antraquinona e, como grupo reativo, clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila. Em relação aos grupos reativos dos corantes, estes são aptos a formarem ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras celulósicas, com os grupos amino das

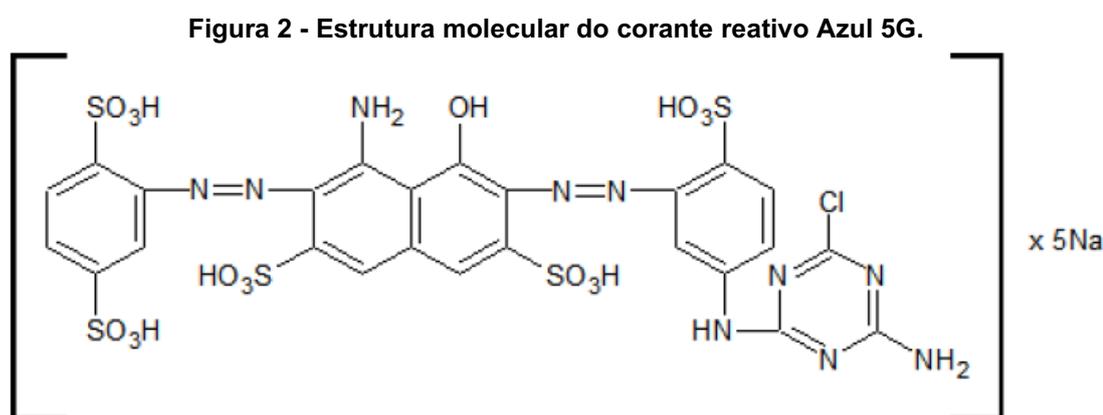
poliamidas e com os grupos hidroxila, amino e tióis das fibras proteicas (GUARATINI; ZANONI, 2000; PINTO, 2012).

### 2.2.3 Corante reativo Azul 5G

Um dos principais corantes empregados em lavanderias industriais, em virtude de seu brilho e solidez, o corante reativo Azul 5G pertence à linha de corantes azo. Por possuir dois sistemas reativos, grupo vinil sulfona e cloro triazina, ligados ao seu grupo cromóforo, são classificados também como bifuncionais. Classe esta que, devido à sua dupla possibilidade de reação, associada à escolha do grupo cromóforo adequado e à incorporação dos grupos solubilizantes, tornaram-se os corantes de melhor reprodutibilidade para processos de esgotamento (GOEDERT, 2017; TEXPAL, 2020).

Com uma coloração azul esverdeada, o corante reativo Azul 5G se encontra em estado sólido a temperatura ambiente, com solubilidade igual a 100 g L<sup>-1</sup>, densidade 5 g L<sup>-1</sup>, pH entre 6 e 8 em solução aquosa e massa molar de 815 g mol<sup>-1</sup> (TEXPAL, 2005).

A Figura 2 a seguir contém a estrutura molecular do corante reativo Azul 5G.



Fonte: Adaptado de Koprivanac *et al.* (2005).

## 2.3 Processo de separação por membrana

Com o início da passagem de uma escala laboratorial para uma escala industrial na década de 1960, o processo de separação com membranas se apresenta, juntamente com métodos mais clássicos, como uma opção para os

processos de separação em diversas indústrias (BAKER, 2004; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

Uma definição comumente utilizada para a membrana é a de barreira seletiva, na qual separa duas fases (retido e permeado) e restringe o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes no sistema, onde tanto o retido quanto o permeado podem ser o produto desejado (BURGGRAAF, 1996; PADAKI *et al.*, 2015; PORTER, 1990; TALWALBEH *et al.*, 2018).

O processo geralmente ocorre em um módulo que pode operar de dois modos: filtração frontal e tangencial. No primeiro, o fluido escoia perpendicularmente à membrana, de modo que o soluto retido se acumula em sua superfície, formando uma torta que cresce com o passar do tempo, classificando o processo como transiente. No segundo caso, o fluido escoia paralelamente à membrana, ao passo que o permeado é orientado de maneira transversal ao escoamento, limitando assim, o acúmulo de material retido na superfície da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Em um processo de separação por membranas, diversos outros fatores podem ser analisados a fim de melhorar a eficiência do processo como, por exemplo, as características da membrana (morfologia, composição), força motriz e tipo de transporte, condições de operação e adversidades do processo (incrustação, *fouling*).

### 2.3.1 Morfologia e composição da membrana

O processo de separação com membranas pode ser aplicado em diversas áreas, contudo, em alguns casos, para se obter uma maior eficiência é desejável uma membrana com características específicas. Assim, existem três fatores essenciais a se observar na escolha de uma membrana, sendo eles: estrutura da membrana, em que é possível analisar a necessidade de pré-tratamentos, vulnerabilidade ao bloqueio de poros e eficiência da limpeza; composição química, no qual possibilita prever as interações entre a solução e a membrana, além da tendência à incrustação; e o tamanho de poros, que fornece uma base de quais componentes podem ser retidos (DASGUPTA *et al.*, 2015; MARCUCCI *et al.*, 2001).

Uma forma mais geral de classificar as membranas é em relação à porosidade da mesma, onde são divididas em membranas porosas ou densas (HSIEH, 1990; ISMAIL; DAVID, 2001).

Outra forma de classificá-las é de acordo com a presença ou não de simetria em sua estrutura. As que possuem são chamadas de simétricas ou isotrópicas, e as que não possuem são chamadas de assimétricas ou anisotrópicas. Neste último caso, as membranas são constituídas de uma camada mais fina, denominada pele, e uma camada mais grossa, denominada suporte ou substrato. A pele tem a responsabilidade de promover a seletividade, enquanto que, o substrato, tem a função de fornecer um suporte mecânico (ISMAIL; DAVID, 2001; PANDEY; CHAUHAN, 2001; SHUSEN; MEIYUN; ZHIZHONG, 1996).

Com base em sua composição, as membranas são organizadas em orgânicas, inorgânicas ou híbridas. As membranas inorgânicas podem ser constituídas, por exemplo, por metais, vidro, zeólitas, carbono, alumina e cerâmicas, sendo este último o mais comum, enquanto que, as membranas orgânicas geralmente são produzidas a partir de polímeros, e as híbridas podem conter características de ambos os tipos, integrando um material inorgânico na matriz polimérica. Comparadas às membranas poliméricas, as cerâmicas apresentam resistência a temperaturas e pressões elevadas, e estabilidade em ambientes agressivos, suportando ataques de agentes químicos, térmicos e biológicos, e processos de lavagem. Em contrapartida, tais vantagens elevam o preço muito acima das membranas poliméricas (CHENG *et al.*, 2017; ISMAIL; DAVID, 2001; TALWALBEH *et al.*, 2018).

O tamanho de poros da membrana a divide em macroporosa, para poros acima de 50 nm, mesoporosa, para poros entre 2 e 50 nm, microporosa, para poros entre 0,5 e 2 nm, e membranas densas, para poros abaixo de 0,5 nm (KOROS; MA; SHIMIDZU, 1996; TALWALBEH *et al.*, 2018; VERWEIJ, 2012).

### 2.3.2 Membranas poliméricas

Surgindo como o principal componente de membranas orgânicas, os polímeros podem ser obtidos por meio de síntese ou extraídos de produtos naturais. A ligação covalente de diversas unidades constitutivas (“meros”) formam cadeias macromoleculares, que dão origem aos sistemas poliméricos. Esses materiais

possuem boas propriedades mecânicas, além de capacidade de deformação e elasticidade (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas poliméricas mais comuns são constituídas de polissulfona, polietersulfona, fluoreto de polivinilideno, poliacrilonitrila e acetato de celulose. Algumas melhorias podem ser realizadas por meio de modificações químicas e físicas a fim de aumentar a eficiência de separação, diminuir a membrana e reforçar sua resistência química e a resistência à incrustação. Entretanto, mesmo após a modificação, as condições de operação, como temperatura, pH, pressão transmembrana e velocidade do fluxo podem influenciar a eficiência da membrana (BERIL MELBIAH; NITHYA; MOHAN, 2017; CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008; FANG *et al.*, 2017; PADAKI *et al.*, 2015; RAHIMPOUR; MADAENI, 2007; TALWALBEH *et al.*, 2018).

### 2.3.3 Força motriz e transporte

Como dito anteriormente, a membrana age como uma barreira seletiva que separa duas fases. Entretanto, para que haja essa separação, ou seja, para que uma espécie permeie pela membrana, é necessária a ação de uma força motriz. O gradiente de potencial químico e o gradiente de potencial elétrico são os mais encontrados nos sistemas comerciais. Contudo, é comum expressar o gradiente de potencial químico em termos de gradiente de pressão, pressão parcial ou concentração, devido à natureza geralmente atérmica dos processos de separação com membranas (BORGHAIN *et al.*, 2021; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; LI *et al.*, 2021; TALWALBEH *et al.*, 2018; VALAPPIL; GHASEM; AL-MARZOUQI, 2021).

O modo como ocorre o transporte de matéria através da membrana pode variar conforme a morfologia da membrana e a força motriz empregada no processo. No caso de membranas porosas, a seletividade está diretamente ligada à diferença de tamanho entre as espécies e os poros da membrana, no qual o transporte ocorre de maneira convectiva ou difusiva. O primeiro, está presente em processos em que o gradiente de pressão é a força motriz como, por exemplo, a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), ao passo que, processos cujo gradiente de concentração é a força motriz, como a diálise (D), o transporte se dá por meio da

difusão (BORGHAIN *et al.*, 2021; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; KOCHKODAN; JOHNSON; HILAL, 2014; PANDEY; CHAUHAN, 2001).

Para membranas densas, a transferência de massa ocorre exclusivamente por difusão, independente da força motriz aplicada, sendo influenciada por fatores como solubilidade e difusividade da membrana. Os processos de osmose reversa (RO), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG), utilizam o gradiente de pressão como força motriz, enquanto que a osmose direta (FO) é impulsionada pela diferença de concentração (LI *et al.*, 2021; ONG *et al.*, 2016; PANDEY; CHAUHAN, 2001; VALAPPIL; GHASEM; AL-MARZOUQI, 2021).

Um mecanismo de difusão também pode ser observado no processo de eletrodialise (ED). Neste caso, as espécies carregadas positivamente ou negativamente, são transportadas pela membrana iônica, como resultado de um gradiente de potencial elétrico, sendo necessário a presença de um campo externo de corrente contínua. Além dos já citados, uma separação pode ocorrer ainda por meio de um gradiente de temperatura, como no caso da separação por membranas por destilação (LI *et al.*, 2021; PANDEY; CHAUHAN, 2001; VALAPPIL; GHASEM; AL-MARZOUQI, 2021).

#### 2.3.3.1 Gradiente de pressão como força motriz

Com uma retenção de partículas baseada em propriedades como tamanho, forma e carga, os processos cuja diferença de pressão entre o lado de alimentação e o permeado impulsionam a passagem do solvente, podem ser classificados de acordo com a pressão aplicada no sistema, tamanho e carga dos solutos e, principalmente, tamanho de poros da membrana. Estes processos recebem o nome de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (TALWALBEH *et al.*, 2018; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003).

O processo de MF utiliza as membranas que mais se assemelham aos filtros convencionais. Possuem uma estrutura rígida, com a maior permeabilidade e poros de diâmetros que variam na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , no qual trabalham a pressões menores, de até 2 bar. São recomendados para casos em que as moléculas diferem consideravelmente dos tamanhos dos poros, em que são retidas por um mecanismo de peneiramento. Contudo, em razão da pouca eficiência na remoção de materiais particulados menores, é geralmente empregado em conjunto com outras técnicas no

tratamento de águas residuais complexas, como efluentes têxteis (DASGUPTA *et al.*, 2015; DUTTA; 2007; MULDER, 1996; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003).

As membranas de UF são aplicadas a processos em que se deseja separar soluções contendo macromoléculas. Possuem poros e permeabilidade menores quando comparados as membranas de MF, com diâmetros de poros entre 2 e 100 nm. Devido a essa diminuição no tamanho dos poros, um gradiente de pressão maior é necessário para se obter um fluxo de permeado viável industrialmente (DASGUPTA *et al.*, 2015; DUTTA; 2007; MULDER, 1996; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003).

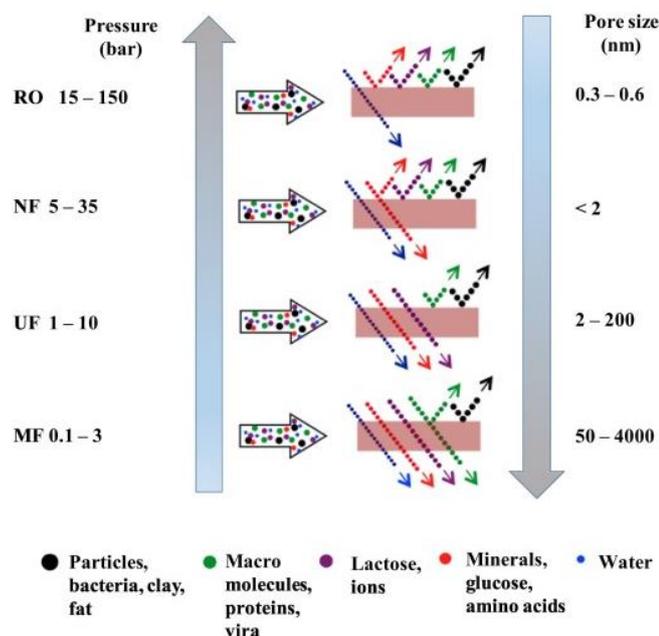
Uma forma comum de se classificar as membranas de UF é por meio de sua retenção nominal (*cut off*), que remete o valor do peso molecular na qual a membrana atinge um coeficiente de rejeição de 95%, ou seja, uma membrana que rejeita 95% de um analito cuja massa molecular é 15000 Dalton, possui uma retenção nominal de 15 kDa (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PEEVA; MILLION; ULBRICHT, 2012).

A NF é um processo no qual a retenção nominal situa-se entre os limites superior e inferior da UF e OR, respectivamente, com poros em torno de 1 nm, e retenção nominal acima de 150 Da. Operando com pressões que variam de 500 a 1000 kPa, as membranas de NF contam com a presença de uma carga superficial, no qual auxiliam no processo de separação, podendo reter moléculas com tamanhos menores do que os poros, devido a interação eletrostática. No geral, as membranas de NF apresentam boa eficiência na remoção e recuperação de corantes têxteis de efluentes (DASGUPTA *et al.*, 2015; DUTTA; 2007; KOLTUNIEWICZ; DRIOLI, 2008; SCHÄFER; FANE; WAITE, 2005; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003).

A utilização de membranas densas nos processos de RO, diminuem consideravelmente o fluxo permeado, sendo necessário a aplicação de altas pressões (acima de 2000 kPa) para se obter um fluxo adequado, o que encarece o processo. Neste caso, a separação não ocorre por meio de um peneiramento ou interações iônicas, mas sim por difusão da solução. Todavia, a RO se mostra eficaz na descoloração e dessalinização de efluentes têxteis (DASGUPTA *et al.*, 2015; KOLTUNIEWICZ; DRIOLI, 2008; SCHÄFER; FANE; WAITE, 2005; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2003)

Na Figura 3 estão representados os processos impulsionados pelo gradiente de pressão, assim como algumas de suas principais características.

**Figura 3 - Processos impulsionados pelo gradiente de pressão e suas principais características.**



Fonte: Talwalbeh *et al.* (2018).

#### 2.3.4 Compactação e permeabilidade hidráulica da membrana

Mesmo com a utilização de um solvente puro, em todos os processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, as membranas poliméricas são suscetíveis a sofrerem uma deformação mecânica, com conseqüente diminuição do fluxo permeado. Essa modificação na estrutura do material recebe o nome de compactação, e está associada às tensões compressivas empregadas no processo, no qual compactam, de forma temporária ou permanente, as camadas da membrana, mesmo em baixas pressões. O grau de compactação e a diminuição do fluxo estão diretamente ligados aos aspectos morfológicos e composição química da membrana (AERTS *et al.*, 2001; DAVENPORT *et al.*, 2020; KAMAL; AHZI; KOCHKODAN, 2020; STADE *et al.*, 2013; TESSARO; JONSSON, 1998).

Não somente o fluxo, mas também a eficiência da separação pode ser influenciada pela compactação, uma vez que a mudança estrutural do material pode diminuir o tamanho de poros da membrana ou modificar a sua geometria. Assim, é

comum a realização da compactação da membrana em pressões acima da pressão a ser utilizada nos processos, de modo a evitar sua instabilidade durante a separação (STADE *et al.*, 2013).

O fluxo permeado, tomando como base uma membrana porosa com matriz de poros em forma cilíndrica, pode ser expresso de acordo com a equação de Hagen-Poiseuille (BASSETTI, 2002; FERRARI, 2009).

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8\mu\tau \Delta z} \quad (1)$$

Em que,  $J$  é o fluxo permeado ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ),  $\varepsilon$  é a porosidade superficial da membrana (%),  $r$  é o raio médio dos poros (m),  $\mu$  é a viscosidade do fluido ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $\tau$  é a tortuosidade dos poros (adimensional),  $\Delta P$  é a diferença de pressão transmembrana (KPa) e  $\Delta z$  é a espessura da membrana (m).

Outra forma de escrever esta equação é em termos de permeabilidade (BASSETTI, 2002; FERRARI, 2009).

$$J = L_p \frac{\Delta P}{\mu} \quad (2)$$

$$L_p = \frac{\varepsilon r^2}{8\tau \Delta z} \quad (3)$$

Em que,  $L_p$  é a permeabilidade ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$ ), que indica a facilidade ou não de um fluido permear pela membrana, podendo variar conforme as características da membrana e do próprio fluido. Este parâmetro é muito utilizado para quantificar o material permeado e avaliar a porosidade superficial e da subcamada da membrana (BASSETTI, 2002; FERRARI, 2009; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A temperatura e pressão também são muito importantes na avaliação do fluxo permeado, tornando isso evidente na Equação 1. Um aumento na temperatura diminui a viscosidade do fluido, aumentando, assim, o fluxo permeado, bem como a difusão através da membrana; contudo, um aumento exacerbado da mesma pode comprometer a estabilidade tanto da membrana quanto dos componentes do fluido.

A diferença de pressão é diretamente proporcional ao fluxo permeado, logo, com um aumento da pressão, até um determinado ponto, aumenta-se o fluxo, entretanto, pressões muito elevadas podem causar danos à estrutura da membrana (FERRARI, 2009; LAU; ISMAIL; 2009).

A resistência intrínseca da membrana ( $R_m$ ) é definida como o inverso da permeabilidade para a água pura, de modo que a Equação 2 pode ser escrita da seguinte forma (BASSETTI, 2002; FERRARI, 2009):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (4)$$

No caso de um solvente puro, que não tenha interações com a membrana, e que não haja deformação pela pressão (compactação), uma linearidade é obtida no gráfico de fluxo permeado em função da pressão, em que a permeabilidade pode ser encontrada por meio do coeficiente angular da reta (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

### 2.3.5 Fatores que influenciam o processo de separação por membranas

Conforme citado, parâmetros como temperatura e pressão são importantes ao se avaliar o processo de separação com membranas. Quando se trabalha com solventes não puros, fenômenos como a polarização de concentração e a incrustação (*fouling*) podem ocorrer. Estes fenômenos são determinantes no processo e influenciam diretamente o fluxo permeado, a seletividade do processo e a vida útil da membrana.

#### 2.3.5.1 Polarização de concentração

O fenômeno conhecido como polarização de concentração é caracterizado pelo aumento da concentração do material retido próximo à superfície da membrana, em virtude da seletividade do processo. O acúmulo de soluto gera uma fina camada polarizada, adjacente à superfície da membrana, que afeta a ação da força motriz do sistema. Esse distúrbio dificulta a atividade e permeação do solvente, em razão de

um aumento da pressão osmótica na interface membrana-solução. Ao longo do processo, a camada formada pelo acúmulo de partículas na superfície da membrana oferece uma resistência adicional ao fluxo, o qual pode decair, além de influenciar na eficiência e seletividade da separação (ALVENTOSA-DELARA *et al.*, 2014; PATEL; NATH, 2013).

Para filtrações do tipo frontal, o processo torna-se transiente, ocorrendo o aumento gradativo da concentração de soluto próximo à superfície da membrana. Em filtrações com escoamentos tangenciais, um equilíbrio entre a concentração de soluto no seio da solução e próximo à superfície da membrana pode ser alcançado, obtendo um perfil de concentração com fluxo permeado constante ao longo do tempo. Nestes casos, a polarização de concentração pode ser amenizada, otimizando os parâmetros de escoamento, tais como pressão transmembrana, concentração da solução, e, principalmente, velocidade do fluxo cruzado. Um aumento na velocidade da corrente de alimentação acarreta em uma diminuição da resistência à difusão, devido ao maior arraste das partículas pelo fluido, o qual diminui a espessura da camada polarizada e, conseqüentemente, aumenta o fluxo permeado. Já a concentração funciona de maneira contrária, quanto menor a concentração da alimentação, menor a polarização de concentração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996; PETRINIC *et al.*, 2007).

Em relação à pressão, seu aumento pode elevar o fluxo permeado, contudo, em altas pressões, a polarização de concentração também aumenta, oferecendo maior resistência à transferência de massa, até atingir o ponto em que as contribuições sejam equivalentes. Assim, para pressões acima deste determinado valor, obtém-se um fluxo constante, denominado fluxo limite (BACCHIN; AIMAR; FIELD, 2006; PETRINIC *et al.*, 2007; PORTER; 1972; SHI *et al.*, 2014).

A polarização de concentração é um fenômeno inevitável, entretanto, seus efeitos podem ser minimizados. Além disso, é um processo considerado reversível (HUGHES; TAHA; CUI, 2007; PETRINIC *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2014).

#### 2.3.5.2 Incrustação

A incrustação ou *fouling*, é a deposição de partículas da solução de alimentação sobre a superfície ou poros da membrana. Os mecanismos envolvidos

neste processo podem incluir bloqueio de poros, adsorção e formação de torta ou gel (D'SOUZA; MAWSON, 2005; SHI *et al.*, 2014).

O início do processo de separação é mais suscetível à incrustação pelo bloqueio de poros, devido à ausência de partículas na superfície da membrana, estando os poros livres para interação. Neste caso, há o preenchimento total ou parcial dos poros da membrana, pelas partículas e coloides da solução (FIELD; WU, 2011; SHI *et al.*, 2014).

Quando há uma interação específica entre as moléculas e a membrana, como forças de Van der Waals, ligações químicas ou atrações eletrostáticas, o processo ocorre por meio de adsorção, no qual pode provocar alterações na superfície da membrana (HUGHES; TAHA; CUI, 2007; SCHÄFER; FANE; WAITE, 2005; SHI *et al.*, 2014).

No caso em que a superfície externa da membrana é recoberta por camadas de partículas depositadas, acrescentando uma resistência adicional à permeação do fluido, tem-se a formação de torta de filtração, cuja reversibilidade é dependente de sua interação com a membrana (JERMANN; PRONK; BOLLER, 2008; SHI *et al.*, 2014).

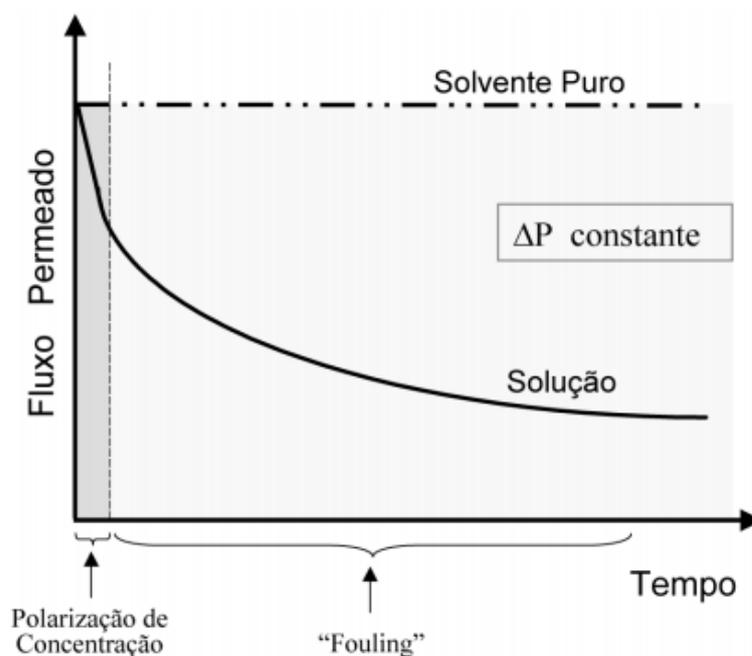
A formação de gel é decorrente da camada de partículas gerada pela polarização de concentração, no qual a transição se concretiza quando o sistema atinge o fluxo limite, indicando que as forças atrativas são superiores às forças eletrostáticas repulsivas (BACCHIN; AIMAR; FIELD, 2006; PORTER; 1972; SCHÄFER; FANE; WAITE, 2005; SHI *et al.*, 2014).

Em processos cuja solução de alimentação é muito complexa, ou consiste de misturas, é possível apresentar mais de um mecanismo de *fouling*. Além disso, a intensidade e grau de incrustação dependem da natureza físico-química tanto da membrana, quanto das partículas em solução, e das condições operacionais, como pressão transmembrana e fluxo permeado (ALVENTOSA-DELARA *et al.*, 2014; HUGHES; TAHA; CUI, 2007; SHI *et al.*, 2014).

Diferente da polarização de concentração, o fenômeno de *fouling* pode ser irreversível, quando não é possível remover o material incrustado com os processos de limpeza. Alguns métodos podem ser empregados com a finalidade de prevenir a ocorrência da incrustação, como otimizar as condições de operação, pré-tratamento da solução de alimentação e modificação química da membrana (D'SOUZA; MAWSON, 2005; SHI *et al.*, 2014; TAWALBEH *et al.*, 2018).

Na Figura 4 estão exemplificados os efeitos causados pelos fenômenos de polarização de concentração e *fouling* em um fluxo permeado ao longo do tempo, em um gradiente de pressão constante.

**Figura 4 - Influência dos fenômenos de polarização de concentração e *fouling* no fluxo permeado.**



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

### 2.3.6 Limpeza das membranas

Como visto anteriormente, o fluxo permeado em um processo de separação por membranas pode diminuir com o tempo devido a diversos fatores. Com isso, um passo muito importante a ser realizado após o processo é a limpeza da membrana, que tem por objetivo a recuperação, total ou parcial, do fluxo permeado inicial e diminuição do problema de incrustação. Desse modo, a fim de manter o desempenho das membranas, uma limpeza periódica se faz necessária, podendo esta ser diariamente, ou até mensalmente, dependendo do processo na qual foi empregada (BAKER, 2004; D'SOUZA; MAWSON, 2005; SHI *et al.*, 2014;).

Este processo, pode envolver métodos físicos e químicos. Os processos físicos utilizados são retrolavagem (*backwash*), lavagem hidrodinâmica por tensão de cisalhamento, operação de sucção intermitente, baixa pressão transmembrana, aplicação de fluxo crítico e alta velocidade de fluxo cruzado, entre outros. O mais

utilizado dentre estes, é o de retrolavagem, que consiste na inversão do fluxo permeado por um determinado tempo. Para tal procedimento, é necessário atentar-se para a pressão utilizada no sistema (geralmente entre 5 e 15 psi), de modo a não danificar a membrana. Em alguns casos, pode-se realizar também a limpeza mecânica, na qual bolas de esponja retiram as partículas retidas na membrana raspando suavemente sua superfície (LAU; ISMAIL, 2009; ZULARISAM; ISMAIL; SALIM, 2006).

Os métodos químicos geralmente são realizados utilizando soluções ácidas ou básicas, detergentes, desinfetantes, agentes complexantes ou até mesmo enzimas, sendo estes, capazes de promover a recuperação total do fluxo permeado. Em comparação aos processos físicos, consomem menos energia, contudo, são mais caros, e podem danificar a membrana mais facilmente (BAKER, 2004; LAU; ISMAIL, 2009; SCOTT, 1995; SOUNG *et al.*, 2002).

## 2.4 Adsorção

Visto como um método eficiente de tratamento de águas e águas residuárias, o processo de adsorção é aplicado em indústrias com a finalidade de reduzir compostos nocivos ao meio ambiente de seus efluentes (MOREIRA, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Este fenômeno é caracterizado pela transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um estado sólido. Neste processo há três tipos de componentes: o adsorvente, que é a superfície sólida onde ocorre a adsorção; o solvente, sendo o fluido em contato com o adsorvente; e o adsorvato, que são as partículas adsorvidas (GOMIDE, 1988).

A interação entre o adsorvente e o soluto é estabelecida por meio das forças de ligação, sendo classificadas em adsorção física (fisissorção), química (quimissorção) ou por troca iônica. O primeiro é caracterizado pela presença de forças intermoleculares relativamente fracas, prevalecendo as de Van der Waals, em que é possível ocorrer a formação de multicamadas e o processo é totalmente reversível, ou seja, o adsorvente pode ser regenerado para nova utilização.

A quimissorção, por outro lado, é geralmente irreversível e com a formação de apenas uma camada, constituída de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. Essas ligações são altamente específicas, ocorrendo somente nos sítios

ativos da superfície sólida, e apenas com moléculas capazes de se adsorverem quimicamente com esses sítios ativos, justamente o contrário da adsorção física, que pode ocorrer em toda a superfície do material e é inespecífica. Na troca iônica, a adsorção acontece por meio da troca de íons entre o material adsorvente e o fluido (MATOS, 2015; MENEZES, 2010; RUTHVEN, 1984).

Após a adsorção, pode-se também realizar o processo de dessorção, no qual ocorre o desprendimento das partículas adsorvidas, tornando o adsorvente apto para ser reutilizado em um novo processo (CASTRO, 2018).

As principais características a serem analisadas na escolha do adsorvente são: capacidade de adsorção, que é a quantidade máxima de adsorvato retido no adsorvente por unidade de massa ou volume; seletividade para a retenção do material desejado; regenerabilidade para reutilização no processo; cinética favorável; entre outros, como compatibilidade com o fluido, estabilidade térmica, química e mecânica, baixo custo (COSSICH, 2000; STROHER, 2014).

Entre os principais adsorventes industriais estão o carbono ativado, sílica em gel, alumina ativada, peneiras moleculares e algumas argilas ativadas, sendo o primeiro o mais comumente empregado (CALVETE, 2011; GUMY *et al.*, 2005).

O carbono ativado é amplamente utilizado devido à sua estrutura porosa, com uma grande área superficial, boa distribuição de tamanho e volume de poros, alta reatividade na superfície e resistência mecânica (COUTINHO; BARBIERI; PAVANI, 1998; STROHER, 2014).

A produção do carvão pode ser realizada a partir de diversas fontes carbonáceas, como cascas de arroz, coco, nozes, madeira, carvão mineral, caroço de azeitona, damasco, amêndoas, entre outros. Após a produção do carvão, uma etapa de ativação é adicionada a fim de desenvolver os vazios internos e obter um material com maior porosidade e área superficial específica. Assim, a qualidade do carvão ativado dependerá não somente da matéria-prima utilizada, mas também dos processos de carbonização e ativação empregados (CALVETE, 2011; MOHAN; SINGH; SINGH, 2008).

#### 2.4.1 Fatores que influenciam na adsorção

A eficiência da adsorção pode variar de acordo com diversos fatores que influenciam o seu processo, tais como, as propriedades do adsorvente, as

propriedades do adsorvato, a natureza do adsorvativo e as condições do meio (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A seguir estão descritos alguns desses fatores.

- Propriedades do adsorvente – são de extrema importância no processo de adsorção, pois características como porosidade, área específica, distribuição do tamanho de poros, volume do tamanho de poros, grupos funcionais existentes e natureza do material é que determinam a capacidade e a taxa de adsorção. De modo que a área específica esteja diretamente ligada à intensidade de adsorção, uma vez que o mesmo se trata de um fenômeno de superfície (DOMINGUES, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2014).
- Propriedades do adsorvato – o tamanho das partículas a serem adsorvidas é uma das principais características a serem analisadas no adsorvato, já que a adsorção se dá por meio do transporte intrapartícula. A polaridade também é um fator muito importante, pois de acordo com a polaridade de cada espécie, o adsorvato pode ter mais afinidade com o adsorvente ou o adsorvativo (DOMINGUES, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2014).
- Temperatura – a variação da temperatura pode afetar diretamente a capacidade de adsorção e o estado de equilíbrio em um processo. Ao submeter o sistema a um aumento de temperatura, é proporcionada uma elevação da energia cinética e da mobilidade das moléculas de adsorvato, alterando a constante de velocidade de adsorção, o que pode impulsionar um aumento de sua taxa de difusão intrapartícula, além de afetar também sua solubilidade, potencial químico e a viscosidade do fluido (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Outro efeito que pode ser causado pelo aumento da temperatura é a desobstrução de poros no interior do adsorvente, o que permite a difusão de partículas de adsorvato maiores (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006; NASCIMENTO *et al.*, 2014).
- pH – é o parâmetro que influencia as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. Este fator está diretamente ligado à distribuição das espécies em solução, no qual a formação de uma determinada molécula pode ser favorecida ou não com a variação deste, como, por exemplo, afetar

a quantidade disponível de corante a ser adsorvido no processo de adsorção. As cargas presentes na superfície de cada material dependem de sua composição e características, em que geralmente são determinadas fazendo o ponto de carga zero (PCZ). Essa análise consiste em determinar o pH da solução, na qual a superfície do adsorvente adquire carga neutra, assim, é possível determinar para quais valores de pH a superfície estará carregada positivamente (favorecendo a adsorção de ânions) ou negativamente (favorecendo a adsorção de cátions). Estes dados são de extrema importância, pois as cargas do adsorvato e adsorvente devem ser opostas para proporcionar uma maior interação eletrostática entre eles, aumentando a eficiência do processo. Caso possuam a mesma carga, haverá repulsão eletrostática (AHMED *et al.*, 2016; APEEL; MA; RHUEL, 2003; NASCIMENTO *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2005).

#### 2.4.2 Isotermas de adsorção

Em um processo de adsorção, um dos parâmetros importantes a se analisar é o equilíbrio de adsorção, que é atingido quando a superfície do adsorvente não consegue mais adsorver o soluto e a concentração do meio permanece constante, possibilitando a determinação da capacidade de retenção de partículas do adsorvente (COONEY, 1999; CRINI; PEINDY, 2006).

Nesta análise são utilizadas as isotermas de adsorção, que representam a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q_e$ ), em função da concentração de adsorvato no equilíbrio ( $C_e$ ), em uma dada temperatura, ou seja, uma isoterma é um diagrama que relaciona a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente e a concentração do fluido. Os ensaios podem ser repetidos em diferentes temperaturas, permitindo assim, a verificação da influência da temperatura no processo (FOO; HAMEED, 2010; MENEZES, 2010; NCIBI, 2008).

Para montagem do diagrama, é necessário, primeiramente, obter os valores de  $q_e$  e  $C_e$ . Os valores de  $C_e$  podem ser encontrados por meio de técnicas analíticas, como cromatografia, espectrometria, entre outros. Já os valores de  $q_e$  podem ser calculados pela Equação 5 (MELO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (5)$$

Em que:

$q_e$ : capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$V$ : volume de amostra (L);

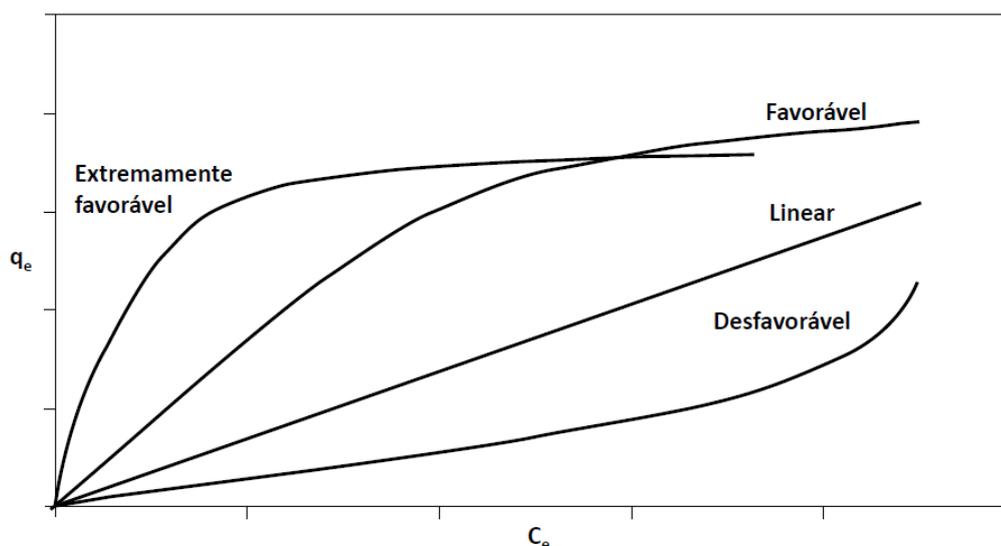
$C_0$ : concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$m$ : massa de adsorvente (g).

A isoterma pode tomar diferentes formas, e cada uma traz informações distintas a respeito do processo de adsorção. Na Figura 5, estão representadas algumas dessas possíveis formas da isoterma.

**Figura 5 - Possíveis perfis da isoterma de adsorção.**



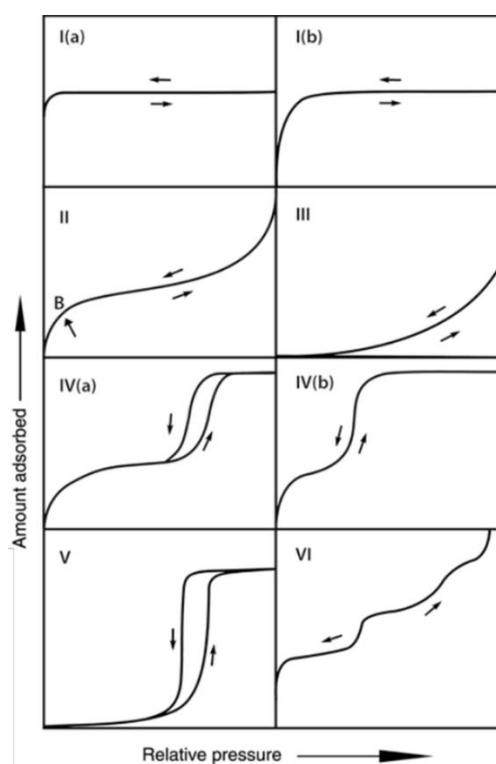
Fonte: adaptado de Moreira (2008).

Uma isoterma que assume um formato desfavorável indica que, ainda que a concentração de equilíbrio do adsorvato seja alta, a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente é baixa. A isoterma linear representa proporcionalidade entre a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato, e a isoterma favorável e a extremamente favorável apontam que, para baixas concentrações de equilíbrio do adsorvato, a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente é alta. Existe ainda a isoterma irreversível, na qual a concentração de equilíbrio do

adsorvato não interfere na quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente (CASTRO, 2018; MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1985; MOREIRA, 2008).

Outro tipo de classificação para as isotermas é de acordo com a porosidade do adsorvente. Para a adsorção em fase gasosa, a IUPAC descreveu, em 1985, seis tipos de isotermas de fisissorção, que, posteriormente, foram atualizadas por Thommes *et al.* (2015). Esta nova classificação está representada na Figura 6.

**Figura 6 - Classificação de isotermas de adsorção em fase gasosa, de acordo com a porosidade.**



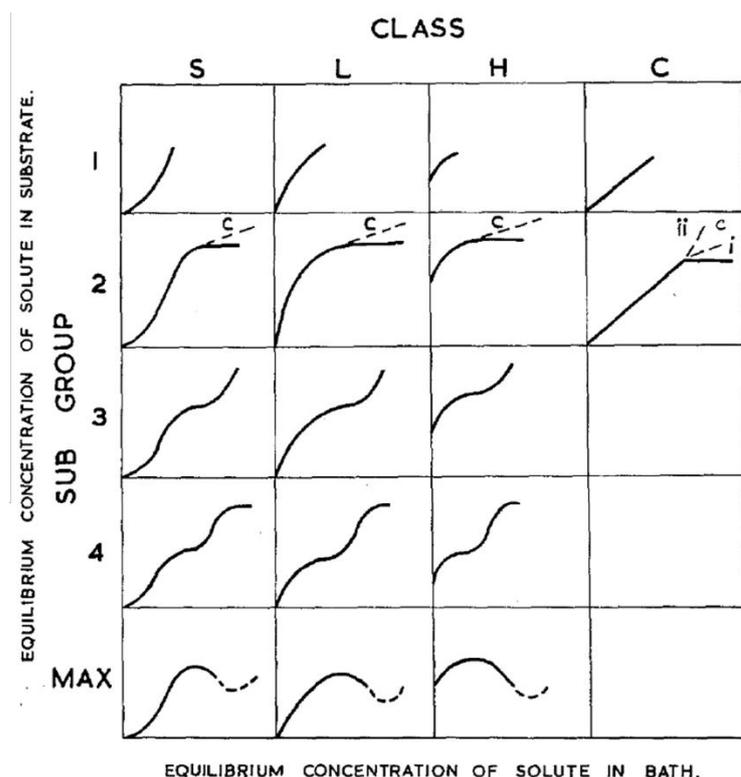
Fonte: Thommes *et al.* (2015).

A isoterma do tipo I representa sistemas com sólidos microporosos, com formação de monocamada de adsorvato, podendo ser microporos mais estreitos (a), ou mais largos, com a possível presença de mesoporos estreitos (b). A isoterma do tipo II, sólidos não porosos ou macroporosos. Quando ocorre a condensação capilar nos mesoporos, temos as isotermas do tipo IV, em que a largura e formato dos poros determinará a presença ou não de histerese. Sistemas onde as forças de interações são muito fracas contendo macro e mesoporos são descritos pelas isotermas do tipo III e V. Materiais não porosos, com uma superfície uniforme, são

representados pelo isoterma do tipo VI (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; FREITAS, 2005; MENEZES, 2010; THOMMES *et al.*, 2015).

Uma classificação de isotermas para adsorção em líquidos foi proposta por Giles, Smith e Huitson (1974), e está apresentada na Figura 7.

**Figura 7 - Classificação de isotermas para adsorção líquida.**



Fonte: Giles, Smith e Huitson (1974).

Neste sistema, verifica-se que as isotermas são divididas em quatro classes principais, em que, cada qual, é subdividida em diferentes subgrupos.

As isotermas da classe S são caracterizadas por uma forte interação soluto-soluto, ocorrendo a chamada adsorção cooperativa, em que, a facilidade de adsorção de partículas, cresce com o aumento da quantidade de material adsorvido (GILES *et al.*, 1960; GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Quando a interação soluto-soluto é muito fraca, ou seja, uma molécula adsorvida não exerce influência sobre outra, a probabilidade de uma partícula ser adsorvida estará diretamente ligada à concentração do meio, dando origem a uma isoterma da classe L (Langmuir). Um caso especial da isoterma L, surge quando a interação soluto-adsorvente é muito forte, de modo a adsorver praticamente todo

material disponível, tornando o início da curva uma reta vertical, nestas condições, tem-se uma isoterma da classe H (*high affinity*) (GILES *et al.*, 1960; GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Nas isotermas da classe C (*constant partition*), o número de sítios disponíveis para adsorção não se altera com a concentração da solução, permanecendo constante até atingir a saturação, isto é, o número de sítios aumenta proporcionalmente à quantidade de material adsorvido (GILES *et al.*, 1960; GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

A divisão dos subgrupos está relacionada à parte superior das curvas. No subgrupo 1, estão as isotermas no qual não há a formação completa da monocamada. Isotermas em que é possível verificar um platô, ou seja, o final do ponto de inflexão, que representa a conclusão da monocamada, são identificadas como subgrupo 2. O início e o término da camada seguinte, são descritas pelos subgrupos 3 e 4, respectivamente, e assim por diante. O ponto de máximo ocorre nos casos em que há associação de soluto na solução, assim, com o aumento da concentração do meio, a interação soluto-soluto se torna maior que a soluto-adsorvente, podendo dessorver uma quantidade de material (GILES *et al.*, 1960; GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Existem diversos modelos matemáticos que descrevem o comportamento das isotermas de adsorção, dentre os quais se destacam o de Langmuir, Freundlich, Sips, Henry, Giles e Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### 2.4.2.1 Isoterma de Langmuir

Como uma das mais utilizadas para descrever o processo de adsorção, a isoterma de Langmuir parte de alguns pressupostos, são eles: existe um número definido de sítios e há a adsorção de apenas uma molécula em cada um; a adsorção ocorre em monocamada; as energias dos sítios são equivalentes; não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas e a probabilidade da molécula ser adsorvida é proporcional ao número de sítios livres e à concentração do adsorvido (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010; LANGMUIR, 1916).

A Equação 6 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de material adsorvido por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$ : quantidade maxima de material adsorvido para uma monocamada completa ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Associada à capacidade de adsorção, a constante  $K_L$  representa a afinidade entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

O fator de separação ( $R_L$ )  um parâmetro muito analisado no modelo de Langmuir, pois está relacionado à natureza do processo de adsorção e está apresentado na Equação 7 (FOO; HAMEED, 2010; WEBER; CHAKRAVORTI, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Para valores de  $R_L$  entre 0 e 1 ( $0 < R_L < 1$ ), tem-se uma isoterma do tipo favorável. Para  $R_L > 1$ , tem-se uma isoterma desfavorável, enquanto para  $R_L = 1$ , tem-se uma isoterma linear. Isotermas irreversíveis apresentam  $R_L = 0$  (MENEZES, 2010; ORTIZ, 2000).

Embora seja muito utilizada nos processos de adsorção, a isoterma de Langmuir não representa todos os casos, em razão da heterogeneidade da superfície de alguns adsorventes, visto que, na adsorção química, as ligações são extremamente específicas e a capacidade de adsorção de um componente pode variar de um sítio para outro (BORGES, 2006; MENEZES, 2010).

#### 2.4.2.2 Isoterma de Freundlich

Diferentemente da isoterma de Langmuir, o modelo empírico proposto por Freundlich considera sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas, com uma distribuição exponencial em virtude dos diversos tipos de

sítios de adsorção, cada qual com diferentes energias adsortivas (CRINI; PEINDY, 2006; FREUNDLICH, 1906).

A equação que representa a isoterma de Freundlich está apresentada na Equação 8.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Em que,

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície (adimensional).

Um parâmetro importante a se analisar quando se trabalha com este modelo é a constante  $n$ , que também está associada à interação entre o adsorvente e o adsorvato. Valores de  $n$  entre 1 e 10 implica que a isoterma é do tipo favorável. Para  $n=1$ , tem-se uma isoterma linear, e isotermas desfavoráveis apresentam valores de  $n$  menores que 1 (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; DELLE-SITE, 2001).

A equação que descreve a isoterma de Freundlich infere que, com o aumento de  $C_e$ , aumenta-se também o valor de  $q_e$ . Todavia, ao estudar o processo de adsorção, verifica-se que isto é fisicamente impossível. Logo, o ajuste deste modelo para  $C_e$  elevadas não é muito preciso, tornando-se um contraponto da isoterma de Freundlich (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; COONEY, 1999; MELO *et al.*, 2014).

#### 2.4.2.3 Isoterma de Sips

Uma forma de contornar a imprecisão do modelo de Freundlich para concentrações elevadas é a utilização da isoterma de Sips, que é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, no qual é empregada para prever sistemas heterogêneos. A Equação 9 representa o modelo de Sips, reduzindo-se à isoterma de Freundlich em baixas concentrações, e prevendo a capacidade de adsorção em monocamada (característico da isoterma de Langmuir) em concentrações elevadas (FOO; HAMEED, 2010; GUNAY; ARSLANKAYA; TOSUN, 2007; SIPS, 1948).

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^n}{1 + K_S C_e^n} \quad (9)$$

Em que,

$q_m$ : quantidade de material adsorvido na monocamada ( $\text{mol g}^{-1}$ );

$K_S$ : constante de equilíbrio de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$n$ : grau de heterogeneidade do sistema (adimensional).

Para casos em que a constante  $n$  é igual a 1, a equação se reduz à isoterma de Langmuir. Quando a concentração ou constante de equilíbrio se aproximam de zero, a equação se reduz à isoterma de Freundlich (DWIVEDI *et al.*, 2011).

#### 2.4.2.4 Isoterma de BET

O modelo de isoterma proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) admite a formação de múltiplas camadas, no qual a adsorção ocorre em cada uma seguindo o modelo de Langmuir (RUTHVEN, 1984; SILVA, 2014). A Equação 10 apresenta a equação deste modelo.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 - K_S C_e)[1 + (K_L - K_S)C_e]} \quad (10)$$

Em que,

$q_m$ : quantidade de material adsorvido na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de equilíbrio de adsorção em monocamada ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$K_S$ : constante de equilíbrio de adsorção em multicamada ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Nos casos em que ocorre apenas a formação da monocamada, a constante  $K_S$  é 0, e a equação se reduz à equação de Langmuir.

#### 2.4.3 Cinética de adsorção

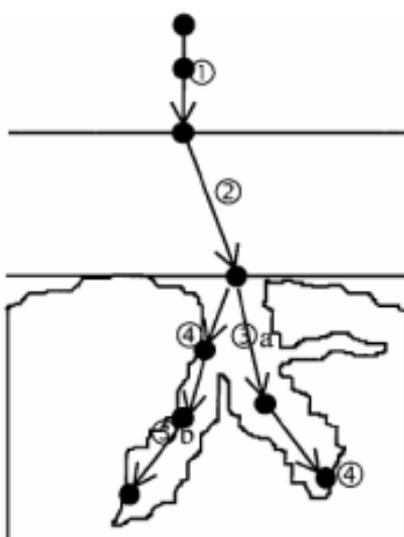
A cinética de adsorção é outro aspecto importante a se analisar no estudo do processo de adsorção, uma vez que descreve a variação da concentração de adsorvato em relação ao tempo, até que seja alcançado o equilíbrio dinâmico (a

quantidade adsorvida é igual à quantidade dessorvida). Este estado denota a capacidade de adsorção no equilíbrio para uma determinada condição de operação. Além disso, a análise da cinética de adsorção auxilia na determinação de parâmetros que influenciam o processo, como temperatura, pH, concentração inicial de soluto, tamanho, estrutura e composição das partículas do adsorvente (SCHEUFELE, 2014).

Dividido em quatro etapas, a cinética de adsorção é avaliada de acordo com a velocidade relativa do processo (FERRARI, 2009; VALENCIA, 2007), em que as etapas estão representadas na Figura 8 subsequente:

1. Transporte convectivo de soluto do seio da solução para a camada limite próxima ao adsorvente;
2. Transporte por difusão de adsorvato da solução para a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
3. Transporte por difusão de adsorvato para o interior dos poros por meio do líquido contido no interior e a superfície do adsorvente (difusão interna);
4. Adsorção de adsorvato em um sítio ativo do adsorvente.

**Figura 8 – Representação das etapas do processo de adsorção.**



Fonte: Valencia (2007).

A primeira e a última etapa são geralmente as mais rápidas, enquanto as etapas de difusão são, comumente, limitantes e determinantes no processo. Todas

juntas formam um conjunto de resistências à transferência de massa do fluido para o adsorvente (SCHEUFELE, 2014; WEBER; SMITH, 1986).

Para os dados cinéticos, alguns modelos de ajuste podem ser aplicados para descrever o processo de adsorção em relação ao tempo.

#### 2.4.3.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

Baseado na capacidade de adsorção do material sólido, em um sistema sólido-líquido, o modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi proposto por Lagergren (1898), no qual a concentração de saturação e o número de sítios ativos do adsorvente são proporcionais à velocidade de adsorção em relação ao tempo (SCHEUFELE, 2014). A Equação 11 representa este modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

Em que,

$q_t$ : quantidade adsorvida por massa de adsorvente no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Aplicando a integral na Equação 11 com as condições de contorno:  $q_t = 0$  em  $t = 0$ , e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , tem-se a Equação 12.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

Com esta equação linearizada, é possível encontrar o valor de  $k_1$  por meio da equação da reta.

#### 2.4.3.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

Neste modelo, a quantidade de material adsorvido na superfície do adsorvente e no equilíbrio, está diretamente ligada à velocidade de adsorção (HO; MCKAY, 1998; SCHEUFELE, 2014). A Equação 13 rege o modelo de pseudossegunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

Em que,

$k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Integrando a Equação 13, de maneira análoga ao realizado anteriormente, e linearizando a equação obtida, tem-se a Equação 14.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

Assim, os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser encontrados por meio dos coeficientes angular e linear da reta.

#### 2.4.3.3 Equação de Elovich

A equação de Elovich é geralmente aplicável em sistemas no qual ocorre quimissorção, e para materiais com superfícies heterogêneas. Sendo descrita pela Equação 15 (CHEIN; CLAYTON, 1980; DWIVEDI *et al.*, 2011; ELOVICH; 1959; PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (15)$$

Em que,

$\alpha$ : taxa inicial de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$\beta$ : constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Integrando a Equação 15 com as mesmas condições de contorno aplicadas nos demais modelos, tem-se a Equação 16.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (16)$$

Assim, os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser encontrados por meio dos coeficientes angular e linear da reta.

#### 2.4.4 Termodinâmica de adsorção

O estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção é de grande valia para se entender o processo, pois auxiliam na determinação de alguns aspectos, tais como: espontaneidade do processo; natureza das ligações soluto-adsorvente; capacidade máxima de adsorção do adsorvente; prevalência de contribuições entálpicas ou entrópicas; e informações a respeito da uniformidade da superfície do adsorvente. A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) são os parâmetros mais estudados, e suas correlações estão apresentadas nas Equações 17, 18 e 19 (GOEDERT, 2017; LIMA *et al.*, 2014).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ads} \quad (18)$$

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (19)$$

Em que,

$\Delta G^\circ$ : variação da energia livre de Gibbs ( $\text{J mol}^{-1}$ ),

$\Delta H^\circ$ : variação da entalpia ( $\text{J mol}^{-1}$ ),

$\Delta S^\circ$ : variação da entropia ( $\text{J mol}^{-1}$ ),

R: constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),

T: temperatura (K),

$K_{ads}$ : constante de equilíbrio de adsorção (adimensional).

A partir das isotermas de equilíbrio (em diferentes temperaturas), é possível obter todos os parâmetros termodinâmicos. Para os casos em que o modelo de Langmuir apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, a aproximação da constante de Langmuir ( $K_L$ ) pela constante de equilíbrio de adsorção é válida.

Entretanto, devido ao modelo proposto por Langmuir abranger apenas processos de adsorção em monocamada, uma avaliação dos parâmetros termodinâmicos na adsorção em multicamada (constante  $K_s$ ), também se faz necessária (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010; LIMA *et al.*, 2014; SCHEUFELE *et al.*, 2016).

A energia livre de Gibbs está relacionada à espontaneidade do processo, assim, para valores de  $\Delta G^\circ < 0$ , o processo de adsorção é dado como espontâneo, enquanto que, para  $\Delta G^\circ > 0$ , não espontâneo. A variação da entalpia indica se há absorção ou liberação de energia no processo, sendo endotérmico para  $\Delta H^\circ > 0$ , e exotérmico para  $\Delta H^\circ < 0$ . Uma variação positiva de  $\Delta S^\circ$  sugere mudanças estruturais tanto no adsorvente, quanto no adsorvato, em decorrência do aumento da entropia na interface entre as fases. Quando essa variação positiva ocorre em um processo espontâneo, indica uma afinidade do adsorvente pelo adsorvato (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; GOEDERT, 2017; LIMA *et al.*, 2014; ULLAH *et al.*, 2020).

#### 2.4.5 Adsorventes alternativos

Como relatado, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado industrialmente. Entretanto, pode apresentar algumas desvantagens, como baixa capacidade de adsorção em agentes corrosivos e ácidos e bases fortes, atividade limitada na presença de determinados sais inorgânicos e solventes orgânicos, para certos tipos de corantes são ineficientes, pode haver dificuldade no processo de regeneração, ocasionando na perda do material, além do alto custo de obtenção e ativação (CALVETE, 2011; HARLAND, 1994; ROYER, 2008).

Mediante a isto, estudos voltaram-se à procura de adsorventes alternativos de baixo custo, ganhando atenção os subprodutos e resíduos industriais e agrícolas, chamados também de biossorventes. Estes são adsorventes provenientes de biomassa inativa (sem atividade metabólica) (CALVETE, 2011; CARDOSO, 2012).

São considerados biossorventes os materiais que apresentam as seguintes características: alta capacidade de adsorção; grande disponibilidade de material; baixo custo e aplicabilidade em outro local; necessidade de pouco processamento para utilização e alta regenerabilidade (JUNIOR, 2016; LESMANA *et al.*, 2009).

Como exemplos desses biossorventes tem-se a casca de laranja, bagaço de cana, casca de banana, fibra de coco, palha de trigo, semente de ameixa, serragem, bagaço de maracujá e bagaço de laranja (CASTRO, 2018; FERRARI, 2009;

MENEZES, 2010; RAFATULLAH *et al.*, 2010; SCHEUFELE, 2014; STROHER, 2008).

Esses materiais se apresentam como possíveis adsorventes alternativos por conterem em sua estrutura macromoléculas como celulose, hemicelulose, lignina, pectina e proteínas, capazes de promoverem a adsorção física de corantes (ligação de hidrogênio, forças de Van der Waals, interação hidrofóbica), além de possuírem grupos funcionais como ácido carboxílico, ésteres, fenóis, carbonila, tiol, sulfato, fosfato, amina e amida, que retêm corantes por meio de troca iônica e atração eletrostática (CARDOSO, 2012; CASTRO, 2018).

Antes de serem aplicadas, algumas biomassas podem ainda ter sua superfície quimicamente modificada, a fim de aumentar o número de sítios ativos e, assim, melhorar sua capacidade adsorviva. Dentre os principais métodos estão: hidrólise de grupos carboxilatos, esterificação de grupos carboxila e fosfato, deslignificação e metilação de grupos amino. Outra forma de se aprimorar os sítios ativos da biomassa é a carbonização e ativação, como citado anteriormente (CALVETE, 2011; ELIZALDE-GONZÁLES *et al.*, 2007).

#### 2.4.5.1 Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são constituídos, majoritariamente, por celulose, hemicelulose, lignina e materiais extraíveis, podendo estes, estar em diferentes proporções na biomassa. Segundo alguns autores, a fração mássica desses componentes varia de 30 a 50% para celulose, 20 a 30% para hemicelulose e 10 a 30% para lignina (ZHANG *et al.*, 2019).

A celulose é o mais abundante e o principal componente da biomassa vegetal, sua estrutura é formada por uma cadeia linear de glicose, unidas por ligações  $\beta$ - (1-4), conferindo estabilidade química e resistência mecânica às células. Hidrofobicidade, degradabilidade, quiralidade e ampla variabilidade química, são algumas das propriedades atribuídas a esse polímero em razão de sua estrutura molecular complexa e irregular, e a elevada reatividade dos grupos hidroxilas, que formam a base para uma cadeia de ligações, proporcionando à celulose uma multiplicidade de morfologias e conformações parcialmente cristalinas (CASTRO, 2018; KLEMM *et al.*, 1998; NERIS *et al.*, 2019; OTHMANI *et al.*, 2021).

Classificada de acordo com os açúcares presentes em sua estrutura, a hemicelulose é um heteropolímero amorfo, cuja estrutura está baseada em moléculas de pentose e hexose, podendo conter também ácidos urônicos e acetil. Suas interações se dão por meio de ligação de hidrogênio com as fibrilas da celulose, e por ligações covalentes com a lignina, agindo como uma conexão entre os dois componentes (NERIS *et al.*, 2019; OTHMANI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019).

Com uma estrutura mais complexa que os demais polímeros, a lignina representa a fração aromática dos materiais lignocelulósicos. Fornecendo maior rigidez à fibra vegetal, sua composição varia de acordo com os grupos fenólicos presentes, como por exemplo, guaiacil, p-hidroxifenil e siringil. Em virtude dessa variância de composição, diferentes grupos funcionais podem ser encontrados, como hidroxila, carboxila, carbonila, metoxila, etileno e alguns ésteres (JOUANIN; CATHERINE, 2012; NERIS *et al.*, 2019; OTHMANI *et al.*, 2021).

Dentre os materiais extraíveis podem ser encontrados açúcares não estruturais, resinas, pigmentos, ceras, gorduras, taninos e amido. Estes compostos estão associados ao material não estrutural da biomassa (DANESHVAR *et al.*, 2017; OTHMANI *et al.*, 2021).

Em um processo de adsorção de corantes, a interação entre o material lignocelulósico e o soluto pode ocorrer por meio dos seguintes mecanismos: atração eletrostática, que está associada a ligações fracas entre a superfície carregada do adsorvente e as moléculas do corante; ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila e átomos de nitrogênio/oxigênio ou anéis aromáticos; e interações n- $\pi$  (doador-aceitador de elétrons), como por exemplo, o oxigênio da carbonila do adsorvente doando elétrons para um anel aromático do corante. Desse modo, os grupos hidroxila da celulose e hemicelulose, e os grupos aromáticos da lignina, influenciam diretamente no processo (OTHMANI *et al.*, 2021; TRAN *et al.*, 2017).

Com o intuito de analisar a influência da composição do material na adsorção, Landin-Sandoval *et al.* (2021) compararam a capacidade de adsorção de corantes aniônicos em casca de coco, caule de brócolis e couve-flor. Como resultado, concluíram que a celulose exerce maior influência no processo que os demais componentes, e que a quantidade de material adsorvido está diretamente ligada à sua percentagem na biomassa.

A estrutura química dos materiais lignocelulósicos pode sofrer alterações de acordo com o pH do meio. Em soluções alcalinas, por exemplo, ocorre a deslignificação, ou seja, a hidrólise da lignina, em que há a desprotonação de grupos OH fenólicos, com a possível formação de compostos como ácidos siríngicos e vanílicos, propil siringol e propil guaiacol. Embora em meio ácido não haja obrigatoriamente a hidrólise da lignina, suas interações são enfraquecidas, facilitando uma posterior deslignificação (NERIS *et al.*, 2019; SCHUTYSER *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019).

A hemicelulose, por sua vez, é suscetível à hidrólise tanto em meio ácido, quanto em meio básico. Já a celulose, em virtude da sua estrutura parcialmente cristalina, não é tão afetada por tais condições, ocorrendo apenas uma diminuição da sua cristalinidade e uma possível hidrólise das zonas amorfas (NERIS *et al.*, 2019; SCHUTYSER *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019).

#### 2.4.5.2 Casca de pinhão

O pinhão é considerado um pseudofruto originado da *Araucária angustifolia*, mais conhecida como Pinheiro do Paraná, uma espécie vegetal nativa do Brasil, que pode ser encontrada na região sul e sudeste do país, e na região leste da Argentina (BRDE, 2005; JUNIOR, 2016; PINTO, 2012).

Com um alcance de até 52 metros de altura, o Pinheiro do Paraná é uma gimnosperma dióica (com árvores masculinas e femininas) que cresce em solos férteis e profundos, em temperatura entre 12 °C e 18 °C, suportando geadas de até -10 °C, sendo classificada como uma espécie de clima temperado. Podem chegar até 200 anos de vida, atingindo um bom desenvolvimento em torno de 50 anos (CONAB, 2014; JUNIOR, 2016; SILVA, 2017; SILVA *et al.*, 2001).

Contida em cachos recobertos por escamas, chamados de pinhas, a semente gerada pela árvore feminina recebe o nome de pinhão (CONAB, 2014; JUNIOR, 2016). Ao longo do ano, o Pinheiro do Paraná pode produzir cerca de 40 pinhas, pesando, em média, de 4 a 7 kg, com 10 a 25 cm de diâmetro e, armazenando de 100 a 150 pinhões que, por sua vez, possuem tamanhos de 3 cm a 8 cm de comprimento e pesam de 7 a 9 g (AQUINO, 2005; CASTRO, 2018; LIMA *et al.*, 2007; PINTO, 2012).

O estado do Paraná encontra-se em uma posição de destaque na produção de pinhão, que faz parte da cultura culinária da região sul do país devido ao seu alto valor nutritivo (CONAB, 2014; JUNIOR, 2016). Entretanto, o grande consumo da semente acarreta também em um elevado acúmulo das cascas do pinhão, que correspondem a 22% de seu peso e geralmente não são aproveitadas, sendo este um problema, pois apresentam um tempo elevado de decomposição. Estima-se que, anualmente, são descartadas aproximadamente 15 toneladas de cascas no Brasil (AQUINO, 2005; CASTRO, 2018; LIMA *et al.*, 2007; PINTO, 2012).

Por esta razão, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de se obter uma utilidade para as cascas do pinhão, em que uma delas seria a utilização como bioissorvente em processos de adsorção, em virtude do seu alto teor de lignina e celulose (AQUINO, 2005; PINTO, 2012). Segundo Sampaio *et al.* (2014), a casca do pinhão possui um teor de celulose de 35,16%, enquanto que o teor de hemicelulose é de 14,83%, e o de lignina 32,43%, valores estes, que são próximos aos encontrados por Rezende (2016), que foram de 26,93%, 13,75% e 36,53%, para celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente.

## 2.5 Estado da arte

Durantes os últimos anos, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com a utilização dos processos de separação com membrana e adsorção com a finalidade de tratar efluentes industriais.

Nawaz *et al.* (2021) sintetizaram uma membrana de polianilina/ fluoreto de polivinilideno/ óxido de grafeno (PANI/ PVDF/ GO) para o tratamento de efluentes têxteis pelo método de inversão de fases. Em seu estudo, utilizaram a membrana sintetizada para remoção dos corantes vermelho allura e laranja de metila de um efluente sintético, alcançando um percentual de remoção de 98% e 95%, respectivamente, com uma recuperação de fluxo de cerca de 94%.

Nadeem *et al.* (2019) utilizaram membranas de ultra e nanofiltração de polietersulfona e poliamida, isoladas e em sequência, para tratamento de efluente real de diversos segmentos da indústria têxtil, alcançando uma remoção de cor próximo a 99%.

Dutta, Bhattacharjee e De (2020) produziram uma membrana de fibra oca de ultrafiltração a base de poliácridonitrila hidrolisada a fim de remover quatro corantes

reativos (preto 5, azul 2, vermelho 24 e amarelo 15) de um efluente têxtil real. No processo, obtiveram uma remoção de 95-97% dos corantes reativos preto 5, azul 2 e vermelho 24, e 92 % para o corante reativo amarelo 15.

Juchen *et al.* (2018) utilizaram o bagaço de malte como biossorvente na adsorção do corante reativo azul BF-5G de um efluente sintético, avaliando parâmetros como pH, tamanho de partícula e dosagem do adsorvente, além de ajustar os modelos cinéticos e de isotermas. Após a otimização dos parâmetros, uma remoção acima de 94% foi alcançada.

Uma aplicação da casca de pinhão como adsorvente, após um tratamento químico com ácido sulfúrico 0,5 M, foi realizado por Silva, Domenico e Souza (2018) para o tratamento de um efluente têxtil real. Neste estudo, foi possível observar uma remoção de cor de 74,79% em um pH ácido (pH=3) a uma agitação de 150 rpm.

Castro (2018) avaliou o desempenho do farelo da casca de pinhão com e sem tratamento químico para adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , e o corante azul de metileno. Uma remoção acima de 97% foi alcançada para ambos os íons com o farelo da casca de pinhão tratada com NaOH, e cerca de 82% para o material sem tratamento e tratado com NaOH + ácido cítrico. Em relação à adsorção do corante, para o farelo sem tratamento e tratado com NaOH foram obtidas remoções acima de 69% e 98%, respectivamente.

Calero *et al.* (2018) estudaram a remoção de cobre da água por meio de biossorção em coluna de leito fixo, utilizando caroço de azeitona e casca de pinhão como adsorventes. Os melhores resultados foram obtidos com a casca do pinhão, alcançando uma remoção de aproximadamente 95%.

Menezes (2010) realizou uma pesquisa sobre a adsorção do corante reativo azul 5G de um efluente têxtil sintético utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente. Após um processo de secagem do adsorvente, o processo de adsorção foi realizado, obtendo cerca de 90% de remoção do corante.

Alardhi, Albayati e Alrubaye (2020) analisaram o processo híbrido de membrana e adsorção para remoção do corante verde de metila de um efluente sintético e real. Uma membrana de fibra oca de ultrafiltração, composta de cloreto de polivinila, foi empregada juntamente com peneiras moleculares mesoporosas, produzidas pelos próprios autores, como adsorvente em três diferentes configurações: com reciclo do permeado e retido, reciclo do retido, processo

contínuo sem reciclo. Uma remoção acima de 94% foi alcançada para o efluente sintético, enquanto para o efluente real, a remoção foi em torno de 97%.

Stroher (2014) tratou o efluente de uma indústria têxtil utilizando o processo de separação por membrana e adsorção em carvão ativado. O efluente passou por um pré-tratamento de coagulação/floculação/sedimentação antes de ser inserido no módulo de filtração, onde utilizou-se membranas cerâmicas tubulares de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  de micro e ultrafiltração, em um módulo de filtração tangencial. O permeado foi então submetido a um processo de adsorção em carvão ativado proveniente de osso animal. Os processos de pré-tratamento do efluente obtiveram bons resultados, chegando a remover até 95,2% da cor. Após o processo combinado, uma redução de 99,85% na cor foi observada.

Ferrari (2009) utilizou o processo de separação por membrana combinado com adsorção em bagaço de laranja para remoção do corante reativo azul 5G de um efluente têxtil sintético. Membranas de ultrafiltração de polisulfona foram produzidas pelo método de inversão de fases, e o adsorvente passou por um processo de secagem antes da aplicação como adsorvente. Utilizando apenas o processo de separação por membrana, uma remoção de 70% de corante foi atingida para uma concentração inicial de 70 ppm, enquanto que, para o processo de adsorção, uma remoção de, aproximadamente, 90% foi observada, na mesma concentração inicial. Já para o processo combinado, obteve-se um efluente livre de corante.

## 2.6 Conclusão da revisão bibliográfica

A partir dos trabalhos relatados, observa-se que não há muitos estudos que avaliam o potencial de adsorção da casca do pinhão *in natura*, assim como a avaliação do desempenho de membranas poliméricas, em módulos de filtração frontal, na remoção de corantes. Além do mais, pesquisas envolvendo o processo de separação com membranas e adsorção em casca de pinhão, separados ou em sequência, na remoção do corante reativo azul 5G de efluentes são escassas. Com isso, este trabalho tem a finalidade de preencher estas lacunas da literatura e avaliar a viabilidade deste processo.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

Para sintetizar o efluente têxtil utilizou-se o corante reativo Azul 5, no qual foi dissolvido em água destilada. No processo de separação por membranas, utilizou-se membranas poliméricas de celulose regenerada, de ultrafiltração (30 kDA), da Amicon Bioseparations, e de polietersulfona (16,4% polietersulfona, 5% polisulfona e 3% NaCl), produzida na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Câmpus Toledo.

O pinhão utilizado neste estudo foi adquirido de um mercado local da cidade de Apucarana-PR. Os reagentes utilizados nos preparos das amostras e demais experimentos foram de grau analítico.

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Caracterização da solução de corante

O corante reativo Azul 5G, foi caracterizado em termos dos grupos funcionais presentes em sua superfície (por meio de uma espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, detalhada no item 3.2.3.2.3) e tamanho de partícula em um DLS Anton Paar, modelo Litesizer 500. Com o intuito de verificar a formação de aglomeração de partículas de corante em diferentes condições de operação (baseadas em outros trabalhos da área), mediu-se o tamanho de partícula com soluções variando de 10 a 130 ppm, nas temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C, e nos pHs 2 e 6.

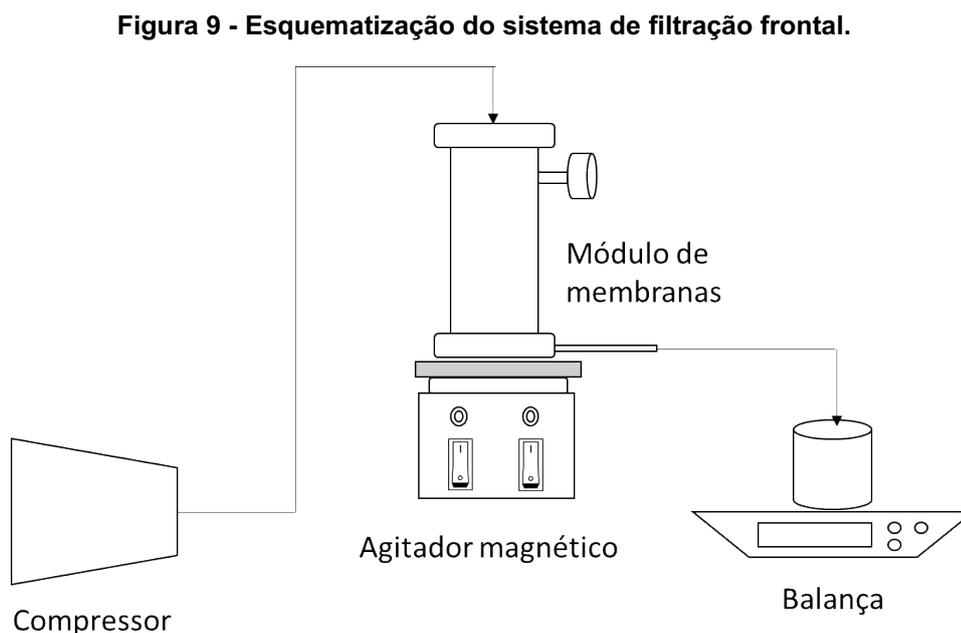
As concentrações ao longo de todos os experimentos foram determinadas medindo-se a absorvância da solução em um espectrofotômetro UV-VIS IONLAB, modelo IL-593-BI, no comprimento de onda de 600 nm, definido previamente por meio de varredura.

Primeiramente, construiu-se a curva de calibração do corante, preparando-se diferentes soluções com concentração variando de 10 a 130 ppm, e realizando suas respectivas leituras de absorvância no espectrofotômetro.

### 3.2.2 Processo de separação por membrana

#### 3.2.2.1 Módulo de separação por membrana

O processo de separação por membrana foi realizado em um módulo de filtração frontal com membranas planas. Para diminuir a formação de torta na superfície da membrana, utilizou-se um agitador magnético, DiagTech, modelo DT3120H. A pressão do sistema foi controlada por meio de um compressor LimaTec, modelo LT40BVC, acoplada ao módulo e o permeado foi pesado continuamente em uma balança semianalítica IONLAB, modelo BL-320AB-BI. O sistema utilizado está esquematizado na Figura 9.



**Fonte: Autoria própria (2021).**

#### 3.2.2.2 Permeabilidade hidráulica da membrana

Primeiramente, realizou-se a compactação das membranas, operando o módulo na pressão de 3 bar, com água destilada, durante 30 minutos, ou até obter um fluxo constante, no qual o permeado foi coletado e pesado em uma balança semianalítica IONLAB, modelo BL-320AB-BI, a cada 1 minuto.

Para determinar a permeabilidade hidráulica da membrana, inseriu-se 1 L de água destilada no módulo de separação, previamente montado com a membrana de polietersulfona. O mesmo foi operado nas pressões de 1, 2 e 3 bar, no qual coletou-se o permeado durante 30 minutos, anotando-se a massa a cada 1 minuto em uma balança semianalítica IONLAB, modelo BL-320AB-BI. Realizou-se o mesmo procedimento para a membrana de celulose regenerada, entretanto, nas pressões de 0,5, 0,75 e 1 bar. Os valores do fluxo permeado foram calculados por meio da Equação 20 e, para a construção do gráfico de fluxo permeado em função do gradiente de pressão, utilizou-se o valor médio obtido durante os 30 minutos.

$$J = \frac{m_t}{\Delta t A} \quad (20)$$

Em que, J é o fluxo permeado ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ),  $m_t$  é a massa coletada no intervalo de tempo t (kg),  $\Delta t$  é o intervalo de tempo predeterminado (h), e A é a área útil disponível da membrana ( $\text{m}^2$ ).

### 3.2.2.3 Ensaios de separação por membrana com solução de corante

Os ensaios de separação por membrana foram realizados em diferentes pressões (0,5 - 3 bar) e concentrações (50 e 70 ppm), a fim de se obter a melhor condição de operação. Além disso, os testes foram efetuados com e sem a agitação magnética, com o intuito de avaliar a influência deste parâmetro no processo.

O módulo, previamente montado com a membrana de polietersulfona, operou a uma pressão predeterminada, contendo 800 mL da solução de corante (com concentração também predeterminada). O permeado foi coletado e pesado em uma balança semianalítica IONLAB, modelo BL-320AB-BI, durante 1 hora, ou até se obter um volume de 700 mL, sendo que, nos primeiros 10 minutos, a massa obtida foi anotada a cada 15 segundos, entre 10 e 20 minutos, a cada 30 segundos, e no restante do tempo, a cada 1 minuto. Ambas as soluções, de alimentação e permeado, foram lidas em um espectrofotômetro UV-VIS IONLAB, modelo IL-593-BI, para análise da eficiência do processo na remoção do corante. O mesmo procedimento foi realizado para a membrana de celulose regenerada.

#### 3.2.2.4 Limpeza da membrana

O processo de limpeza da membrana foi baseado na metodologia empregada por Ferrari (2009). Inseriu-se 250 mL de uma solução de NaOH 0,1 M no módulo previamente montado com a membrana invertida, no qual foi operado na pressão de 1 bar. Em seguida, o mesmo procedimento foi realizado utilizando água destilada ao invés da solução de NaOH, com a membrana do lado de operação do ensaio. Para a membrana de polietersulfona, foram necessárias duas etapas adicionais de limpeza após a passagem de NaOH 0,1 M, utilizando água destilada, e depois, ácido cítrico, 1% em massa, nas mesmas condições.

Após o processo de limpeza, o fluxo permeado com água foi avaliado na pressão mais alta utilizada para cada membrana, a fim de conferir a eficiência da limpeza e a recuperação do fluxo.

#### 3.2.3 Adsorção

##### 3.2.3.1 Preparação do adsorvente

A metodologia aplicada para o preparo do adsorvente foi adaptada de Lima *et al.* (2007). Primeiramente, em um béquer de vidro de 2 litros, cozinhou-se cerca de 1 kg de pinhão, em banho-maria, por duas horas em água destilada, a uma temperatura de aproximadamente 80 °C. A coloração marrom da solução aquosa, indicava a presença de compostos fenólicos oxidados, sendo então, descartada (BRASIL *et al.*, 2006; CORDENUNSI *et al.*, 2004).

Em seguida, foram retiradas as cascas do pinhão com o auxílio de uma faca e, novamente, foram cozidas no mesmo recipiente e temperatura, por mais duas horas em água destilada, de modo a remover possíveis compostos fenólicos solúveis que poderiam influenciar no processo de adsorção (BRASIL *et al.*, 2006; CORDENUNSI *et al.*, 2004).

Após o cozimento, lavou-se as cascas com água destilada e as mesmas foram secas em estufa por quinze horas a 70 °C. Passado o tempo, triturou-se as cascas do pinhão em um multiprocessador, e peneirou-as em uma série de peneiras Tyler, selecionando a fração de material com diâmetro menor ou igual a 250 µm. O

material foi armazenado em um frasco com tampa, previamente lavado e seco, para uso posterior nos experimentos de adsorção.

### 3.2.3.2 Caracterização do adsorvente

#### *3.2.3.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)*

Para a determinação do ponto de carga zero, utilizou-se a metodologia adaptada de Pinto (2012). Preparou-se onze erlenmeyers contendo 20 mL de solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> em cada e, em seguida, ajustou-se o pH de 2 até 12 com soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com o auxílio de um pHmetro BEL, modelo W3B. Adicionou-se a cada erlenmeyer 50 mg do adsorvente, os mesmos foram tampados com papel alumínio e colocados sob agitação em um *shaker* a 150 rpm por 48 horas em temperatura ambiente. Após a agitação, filtrou-se as soluções em papel filtro qualitativo, de 15 cm de diâmetro, da Unifil, e aferiu-se novamente o pH. Construiu-se um gráfico de pH<sub>final</sub> versus pH<sub>inicial</sub>, no qual a média dos pontos em que o pH<sub>final</sub> tende a um mesmo valor representa o ponto de carga zero (PCZ), que é a faixa na qual a superfície do material comporta-se como um tampão (SCHIMMEL, 2008).

#### *3.2.3.2.2 Parâmetros texturais*

A análise de fisissorção de N<sub>2</sub> foi realizada no Laboratório Multiusuário da UTFPR Câmpus Apucarana (LAMAP), em um equipamento Quantachrome, modelo Nova touch, na temperatura de ebulição do nitrogênio (77 K), após uma prévia degaseificação á 150 °C por 2 horas (ROYER, 2008). A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção em nitrogênio permite a determinação da área específica por meio do método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), e do volume de poros e diâmetro médio de poros pelo método density functional theory (DFT) (THOMMES *et al.*, 2015), ambos calculados diretamente pelo *software* do próprio equipamento.

### 3.2.3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As verificações dos grupos funcionais presentes na superfície do corante e do material adsorvente, antes e depois da adsorção, foram realizadas por meio de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet iN10, utilizando pastilhas de KBr, operando na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 scans, no Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

### 3.2.3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um estudo da morfologia da superfície do adsorvente foi realizado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em um equipamento Shimadzu SS-550, SuperScan, com voltagem de 20 kV, e ampliação de 500 a 1500x, no qual a amostra foi previamente aderida em um suporte metálico, com o auxílio de uma fita dupla face condutora de carbono, e, posteriormente, recoberta com ouro, em um metalizador Ball-TEC SCD 050.

### 3.2.3.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório Multiusuário da UTFPR Câmpus Apucarana (LAMAP), em um equipamento Thermogravimetric Analyzer da Shimadzu, modelo TGA-50, utilizando o Argônio como gás inerte em um fluxo de 50  $\text{mL min}^{-1}$ , com uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , variando da temperatura ambiente até alcançar 700  $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.3.3 Influência do pH no adsorvente

A fim de se analisar a liberação de compostos pelo adsorvente durante o processo de adsorção, preparou-se 5 erlenmeyers contendo 25 mL de água destilada e 0,025 g de adsorvente, em que o pH em cada um foi ajustado para 2, 4,

6, 8 e 10, utilizando-se soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os frascos foram tampados e colocados sob agitação, a 50 °C, em um *shaker* por 24 horas a 150 rpm e, posteriormente, as soluções foram filtradas em um papel filtro qualitativo, de 15 cm de diâmetro, da Unifil e lidas em um espectrofotômetro UV-VIS IONLAB, modelo IL-593-BI, no comprimento de onda de 600 nm, utilizando a mesma água destilada para zerar o equipamento. O experimento foi realizado em duplicata.

#### 3.2.3.4 Influência do pH na adsorção

Para analisar a influência do pH no processo de adsorção, preparou-se 5 erlenmeyers contendo 25 mL de solução de corante a 30 ppm e 0,025 g de adsorvente, em que o pH em cada um foi ajustado para 2, 4, 6, 8 e 10, utilizando-se soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os frascos foram tampados e colocados sob agitação, em temperatura ambiente, em um *shaker* por 24 horas a 150 rpm e, posteriormente, as soluções foram filtradas em um papel filtro qualitativo, de 15 cm de diâmetro, da Unifil e lidas em um espectrofotômetro UV-VIS IONLAB, modelo IL-593-BI.

#### 3.2.3.5 Isotermas de adsorção

Para a determinação das isotermas de adsorção, os experimentos foram realizados em duplicata nas temperaturas de 30°, 40° e 50° C.

Preparou-se 7 erlenmeyers contendo 25 mL de solução de corante, em pH 2 (ajustado com o auxílio de uma solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>), com concentração variando de 10 a 130 ppm e 0,025 g de adsorvente. Os frascos foram tampados e colocados sob agitação em um *shaker* por 24 horas a 150 rpm e, posteriormente, as soluções foram filtradas em um papel filtro qualitativo, de 15 cm de diâmetro, da Unifil e lidas em um espectrofotômetro UV-VIS IONLAB, modelo IL-593-BI.

Com os dados obtidos, calculou-se a quantidade de corante removido e a percentagem de remoção com o auxílio das Equações 5 e 21, respectivamente. Montou-se a isoterma para cada temperatura e, posteriormente, ajustou-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e BET.

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (21)$$

Em que R é a percentagem de remoção total do corante,  $C_0$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 3.2.3.6 Cinética de adsorção

Para determinar a cinética de adsorção, os experimentos foram realizados em duplicata a  $50^\circ\text{C}$ , utilizando tempos variando de 1 a 1440 minutos.

Preparou-se 16 erlenmeyers contendo 25 mL de solução de corante, em pH 2 (ajustado com o auxílio de uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), com concentração de 10 ppm e 0,025 g de adsorvente. Os frascos foram tampados e colocados sob agitação em um shaker a 150 rpm e, passado o tempo pré-determinado para cada um, as soluções foram filtradas em um papel filtro qualitativo, de 15 cm de diâmetro, da Unifil e lidas em um espectrofotômetro UV-VIS IONLAB, modelo IL-593-BI. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se soluções com concentrações de 50 e 90 ppm.

Com os dados de concentração inicial e final da solução, calculou-se a quantidade de corante adsorvido em cada ponto (pela Equação 5), e montou-se o gráfico de quantidade de corante removido em função do tempo de adsorção. Posteriormente, ajustou-se os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

#### 3.2.4 Processo Combinado

O processo combinado de separação por membrana seguido de adsorção foi realizado coletando-se o permeado obtido após a passagem da solução de corante pelo módulo de filtração e submetendo-o a uma adsorção em casca de pinhão, ambos em sua melhor condição de operação determinada previamente. Assim, foi avaliada a eficiência dos processos (separação por membrana, adsorção e processo combinado de separação por membrana + adsorção) em termos de remoção do corante.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do corante

O conhecimento sobre as características do corante (tamanho de partícula e grupos funcionais), é de grande importância, pois pode influenciar no processo de separação por membranas e adsorção, uma vez que sua difusão pela membrana ou pelos poros do adsorvente pode depender destas propriedades. Os valores médios encontrados para o tamanho de partícula, nas diferentes condições, estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Tamanho médio de partículas em diferentes concentrações, pHs e temperaturas.**

Concentração (ppm)	pH	Tamanho de partícula (nm)		
		30 °C	40 °C	50 °C
10	2	307,0 ± 50,6	405,4 ± 29,6	369,0 ± 135,5
	6	438,7 ± 171,5	408,0 ± 140,9	356,1 ± 18,8
50	2	382,2 ± 126,8	267,7 ± 39,0	406,1 ± 105,9
	6	391,1 ± 32,7	426,5 ± 31,4	478,8 ± 23,5
90	2	456,1 ± 66,6	353,5 ± 20,8	338,2 ± 32,3
	6	569,2 ± 92,7	410,3 ± 16,5	383,6 ± 16,9
130	2	585,6 ± 17,2	362,3 ± 67,7	342,0 ± 37,7
	6	419,8 ± 119,4	457,5 ± 95,0	446,4 ± 63,2

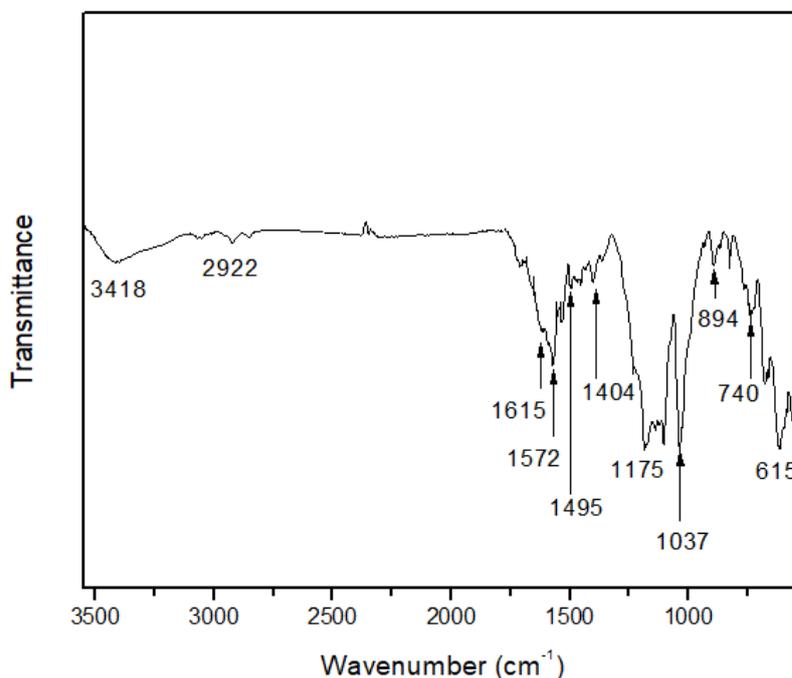
Fonte: Autoria própria (2021).

Nota-se, pela Tabela 1, que tanto a concentração, quanto o pH e a temperatura, não influenciaram no tamanho da partícula de corante, de modo que os resultados variaram aleatoriamente, na faixa de 267,7 até 585,6 nm, exceto para a temperatura de 30 °C no pH 2, em que o tamanho de partícula cresceu com o aumento da concentração, entretanto, pelos desvios apresentados, esses resultados não são confiáveis para descrever o comportamento desse material. Logo, os processos de separação por membranas e adsorção em casca de pinhão, não serão afetados por aglomeração das partículas do corante reativo Azul 5G na solução, com o aumento da concentração do efluente.

Os grupos funcionais presentes na superfície do corante, podem ser visualizados por meio do FTIR, que está apresentado na Figura 10.

A curva de calibração construída com os dados de absorvância das soluções de corante em diferentes concentrações está contida no Apêndice A.

Figura 10 – FTIR do corante reativo Azul 5G.



Fonte: Aatoria própria (2021).

Primeiramente, uma banda em  $3318\text{ cm}^{-1}$  é observada, sendo esta, referente ao estiramento da ligação N-H, característica de grupos monoclorotriazina. Outro grupo reativo da molécula do corante Azul 5G é o vinilsulfona, no qual seus radicais vinil são representados pelas bandas em  $2922\text{ cm}^{-1}$  e  $1037\text{ cm}^{-1}$ , associadas a vibrações entre  $\text{-C=C-}$ . Esse tipo de ligação também está presente na banda em  $1615\text{ cm}^{-1}$ , nas ligações C=C de alcenos. O estiramento N=N remete o grupamento azo, e é observado na banda em  $1572\text{ cm}^{-1}$ . Aminas secundárias aromáticas (N-H) aparecem em  $1495\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1175\text{ cm}^{-1}$  e  $1404\text{ cm}^{-1}$ , estão relacionadas ao estiramento S=O, enquanto que, em  $894\text{ cm}^{-1}$ , a ligação S-O, ambos do grupamento sulfonato. Em  $740\text{ cm}^{-1}$ , tem-se uma banda da interação C-Cl, da monoclorotriazina e, por fim, uma banda em  $615\text{ cm}^{-1}$ , que também pode estar relacionada à presença de vinil (PAVIA; LAMPMAN; KRIS, 1996; SCHEUFELE, 2014; ZHANG *et al.* 2011).

## 4.2 Processo de separação por membranas

Nos tópicos adiante, estão discutidos os resultados obtidos no processo de separação por membranas, desde a determinação da permeabilidade hidráulica de

cada membrana, até o seu processo de limpeza, passando pelos ensaios de filtração.

#### 4.2.1 Permeabilidade hidráulica das membranas

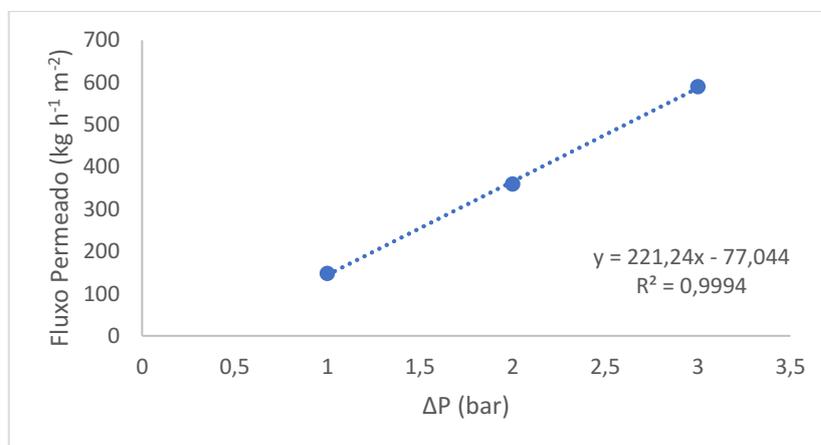
A determinação da permeabilidade hidráulica auxilia na caracterização da membrana, ao indicar sua afinidade com a água, ou seja, a hidrofiliidade. Além disso, os fluxos permeados encontrados, servem de parâmetro para avaliar a eficiência da limpeza ao final do processo. Os valores de fluxo permeado médio, calculados em cada pressão, para ambas as membranas, estão disponíveis na Tabela 2 e, nas Figuras 11 e 12, utilizadas para determinação da permeabilidade hidráulica de cada membrana.

**Tabela 2 - Fluxo permeado médio para as membranas de polietersulfona e celulose regenerada, em diferentes pressões.**

Pressão (bar)	Fluxo Permeado (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
Polietersulfona	
1	147,41
2	359,03
3	589,90
Celulose Regenerada	
0,5	262,89
0,75	315,29
1	341,94

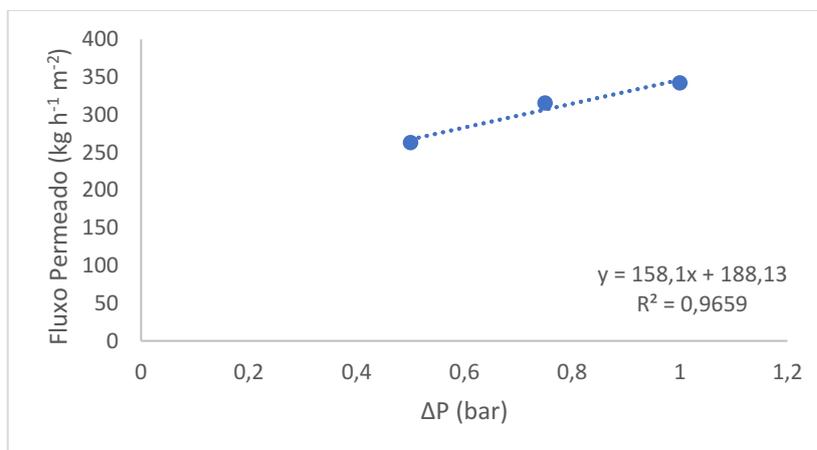
Fonte: Autoria própria (2021).

**Figura 11 - Fluxo permeado de água destilada em função da pressão para membrana de polietersulfona.**



Fonte: Autoria própria (2021).

**Figura 12 - Fluxo permeado de água destilada em função da pressão para membrana de celulose regenerada.**



**Fonte: Autoria própria (2021).**

A partir das curvas obtidas nas Figuras 11 e 12, foi possível determinar a permeabilidade hidráulica de cada membrana, pois, são representadas pelos coeficientes angulares das retas formadas. Assim, a permeabilidade da membrana de polietersulfona, é de  $221,24 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ , enquanto que, a de celulose regenerada, é de  $158,10 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ . Esta diferença entre os resultados para as duas membranas indica que a água possui maior facilidade em permear pela membrana de polietersulfona, do que pela de celulose regenerada, e que esta última apresenta menor tamanho de poros.

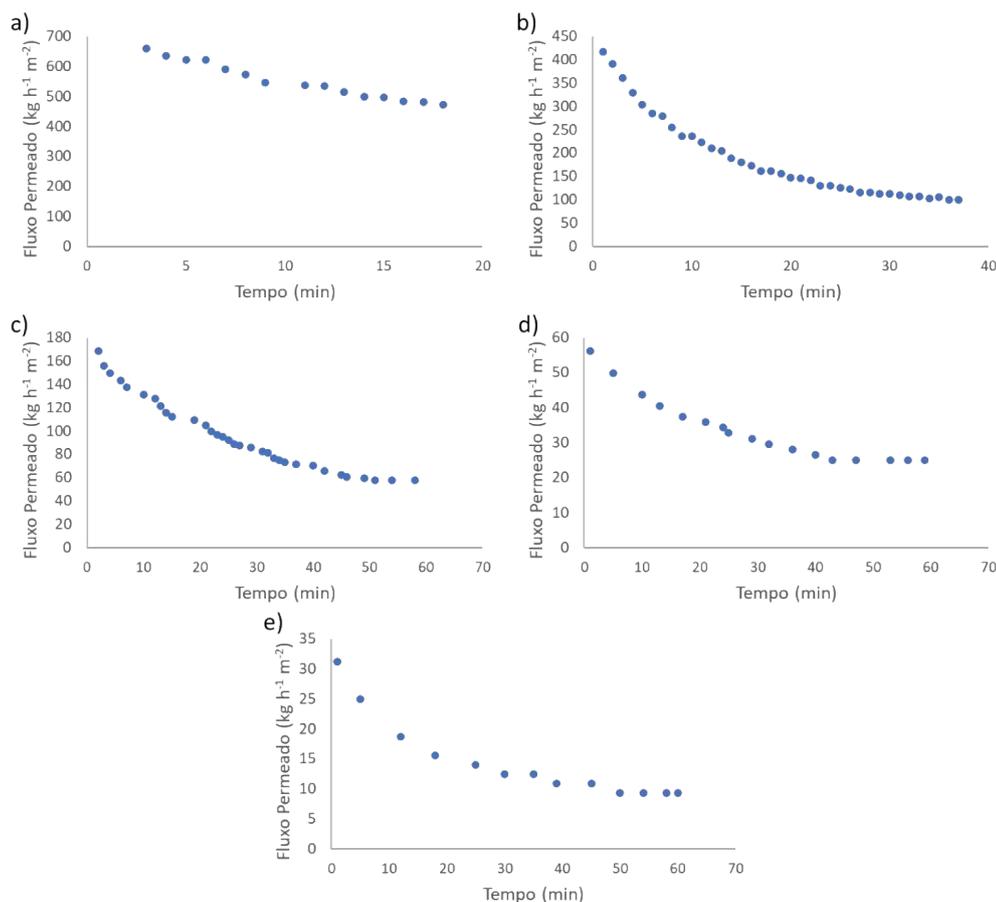
O valor encontrado para as permeabilidades hidráulicas, estão condizentes com outros trabalhos da literatura, como, por exemplo, Garcia – Ivars *et al.* (2014), Amirilargani, Saljoughi e Mohammadi (2009), Majewska-Nowak (2008) e Abd-Razak, Chew e Bird (2019), que trabalharam com membranas de polietersulfona sem nenhuma modificação, e obtiveram permeabilidades hidráulicas de  $235,2 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ ,  $54,2 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ ,  $83,33 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  e  $18 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ , respectivamente. O mesmo vale para a membrana de celulose regenerada, no qual Majewska-Nowak (2008), Abd-Razak, Chew e Bird (2019), Manasrah *et al.* (2012) e Fradj *et al.* (2020), também empregaram este tipo de membrana, encontrando valores de permeabilidade hidráulica de  $291,67 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ ,  $21 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ ,  $350 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  e  $107,28 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ , respectivamente.

Tendo em vista os trabalhos citados acima, as membranas empregadas no presente estudo, apresentaram permeabilidades hidráulicas adequadas para utilização no tratamento de efluentes contendo corantes.

#### 4.2.2 Ensaios de separação por membranas com solução de corante

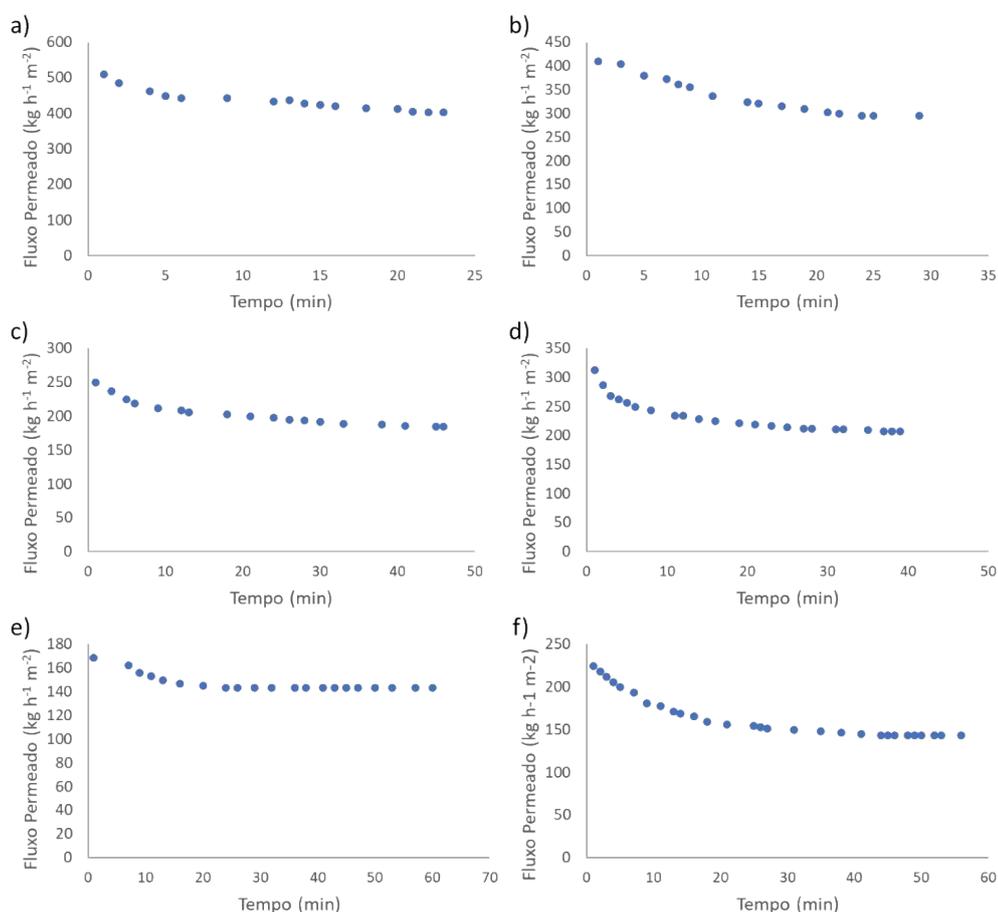
Os ensaios de filtração com solução de corante foram realizados utilizando uma solução de 50 ppm, em pH 6, temperatura de 30 °C, com pressões de 1, 2 e 3 bar, sem agitação, e 0,5 e 1 bar, com agitação, para ambas as membranas. Devido ao melhor desempenho da membrana de celulose regenerada, um ensaio adicional foi realizado, com uma solução de 70 ppm, em pH 6, temperatura de 30 °C, com agitação e pressão de 0,5 bar. As concentrações utilizadas foram escolhidas com base na média da concentração de um efluente têxtil real. Os resultados, para cada ensaio, estão dispostos na Tabela 3, e os fluxos obtidos durante os ensaios estão apresentados nas Figuras 13 e 14.

**Figura 13 - Fluxo permeado em função do tempo para a membrana de polietersulfona nas pressões de a) 3 bar, b) 2 bar, c) 1 bar, d) 1 bar com agitação e e) 0,5 bar com agitação.**



Fonte: Autoria própria (2021).

**Figura 14 - Fluxo permeado em função do tempo para a membrana de celulose regenerada nas pressões de a) 3 bar, b) 2 bar, c) 1 bar, d) 1 bar com agitação, e) 0,5 bar com agitação e f) 0,5 bar com agitação, na concentração de 70 ppm.**



Fonte: Autoria própria (2021).

**Tabela 3 - Fluxo permeado, concentração final e percentagem de remoção dos ensaios de filtração com as membranas de polietersulfona e celulose regenerada, em diferentes pressões.**

Pressão (bar)	Agitação	Conc. Inicial (ppm)	Fluxo Perm. (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Conc. Final (ppm)	% Remoção
Polietersulfona					
3	não	50	473,77	50	0
2	não	50	99,74	50	0
1	não	50	57,66	49,5	1
1	sim	50	24,93	48,9	2,2
0,5	sim	50	9,35	44,05	11,9
Celulose reg.					
3	não	50	402,08	49,5	1
2	não	50	294,54	48,3	3,4
1	não	50	183,90	47,05	5,9
1	sim	50	207,27	39,9	20,2
0,5	sim	50	143,38	32,05	35,9
0,5	sim	70	143,38	52,43	25,1

Fonte: Autoria própria (2021).

Nota-se, pelas Figuras 13 e 14, que para todas as condições estudadas, o perfil encontrado para o fluxo permeado em função do tempo foi decrescente no início do processo. Esse declínio pode estar associado à incrustação de moléculas do corante nos poros das membranas (*fouling*) e ao acúmulo de partículas retidas em suas superfícies, exercendo uma resistência adicional ao fluxo. Além disso, o decaimento mais acentuado observado para as curvas obtidas com a membrana de polietersulfona, relaciona-se, possivelmente, ao seu tamanho de poros superior, em comparação com a membrana de celulose regenerada, tornando-a mais suscetível ao *fouling*.

Ao avaliar o efeito da pressão no processo de separação (Tabela 3), observa-se que, a elevação deste parâmetro, aumentou significativamente o fluxo permeado, chegando a ser 4,75 vezes maior na pressão de 3 bar ( $473,77 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ), em comparação com a pressão de 2 bar ( $99,74 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ), para a membrana de polietersulfona. A eficiência de separação, no entanto, foi inversamente proporcional à pressão, assim, os melhores resultados foram obtidos nas menores pressões, com a máxima remoção (35,9%), alcançada à 0,5 bar. Os resultados obtidos inferem que pressões elevadas forçam a permeação das moléculas de corante através da membrana, diminuindo, assim, a retenção do corante. Isso também pode ser visualizado nas Figuras 13 e 14, uma vez que o declínio da curva de fluxo permeado em função do tempo diminuiu com o aumento da pressão, indicando menor incrustação e acúmulo de partículas na superfície das membranas (visto que as moléculas de corante permearam com o auxílio da pressão) e, conseqüentemente, menor resistência ao fluxo.

A agitação tem a função de diminuir o acúmulo de solutos próximo à superfície da membrana, reduzindo, assim, os efeitos da polarização de concentração, aumentando a eficiência de separação. Nota-se, que esse fator foi determinante para eficiência do processo, uma vez que, na mesma pressão de operação (1 bar), a membrana de polietersulfona apresentou um aumento de remoção de 120% comparado com o mesmo processo sem agitação. Para a membrana de celulose regenerada, esse efeito foi ainda maior, com um aumento na remoção do corante de aproximadamente 342%. Além da eficiência, um acréscimo no fluxo permeado pôde ser observado para a membrana de celulose regenerada (de  $183,90 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  para  $207,27 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ). Estes resultados demonstraram que, na ausência de agitação, o sistema ofereceu uma resistência adicional ao fluxo,

proveniente do acúmulo de partículas de corante retidas na superfície das membranas, o que afetou substancialmente a eficiência de separação. Ao adicionar a agitação ao processo, este efeito foi reduzido, além de diminuir a possibilidade das moléculas de corante permearem pela membrana pelo efeito da pressão.

Comparando-se as duas membranas, embora a permeabilidade hidráulica tenha sido maior para a de polietersulfona, o fluxo permeado obtido pela de celulose regenerada foi superior, exceto na pressão de 3 bar. Mesmo apresentado maior resistência ao fluxo, a eficiência de separação da membrana de polietersulfona foi muito baixa, com uma remoção de corante de praticamente zero para os processos sem agitação, e uma remoção máxima de 11,9% na pressão de 0,5 bar, com agitação. Os valores encontrados com a membrana de celulose regenerada, pelo contrário, foram mais satisfatórios, principalmente os processos que utilizaram agitação, com uma remoção de 20,2% na pressão de 1 bar, e 35,9% na pressão de 0,5 bar.

Estes resultados inferem que, dentre as duas membranas utilizadas neste trabalho, a de celulose regenerada é a mais indicada para a remoção do corante reativo Azul 5G de efluentes, em que, a pressão de 0,5 bar, com agitação, foram as melhores condições de operação encontradas.

O ensaio adicional com a membrana de celulose regenerada, com uma solução de 70 ppm, a 0,5 bar e com agitação, teve como objetivo avaliar a influência da concentração no processo, abrangendo até a máxima concentração observada nos efluentes têxteis reais. Comparando os resultados deste ensaio, com os obtidos nas mesmas condições de operação, com a solução de 50 ppm, nota-se que o fluxo permeado encontrado foi o mesmo ( $143,38 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) e, embora a percentagem de remoção tenha sido inferior (25,1%), a quantidade de material retido foi próxima, cerca de  $18 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando que estes podem ser o fluxo e retenção máximos obtidos nessas condições, visto que, o tamanho das partículas (conforme discutido na caracterização do corante) e a quantidade de material retido próximo à superfície da membrana (devido à presença de agitação) não variam com o aumento da concentração. Entretanto, a quantidade de moléculas de corante em solução é maior, tornando o processo mais suscetível ao efeito da pressão.

Outros autores também utilizaram membranas de composições semelhantes para retenção de corantes. Johari *et al.* (2021), que empregaram membranas de polietersulfona na remoção dos corantes azul de metileno, vermelho reativo 120 e

laranja reativo 16, obtiveram eficiências em torno de 82%, 62% e 42%, respectivamente, para a membrana não modificada, e mais de 97% com a incorporação de uma estrutura metal-orgânica.

Em relação a membrana de celulose regenerada, Chen *et al.* (2015), alcançaram uma eficiência de 11% e, aproximadamente, 27% para remoção dos corantes azul brilhante reativo KN-R e vermelho reativo ED-2B, respectivamente, com a membrana sem nenhum tratamento, sendo estes valores elevados até 65% e, aproximadamente, 90%, respectivamente, com a utilização de membranas carregadas. As eficiências encontradas por Fradj *et al.* (2020), na remoção dos corantes azóicos laranja de metila e azul direto 71, aumentaram de 15% e 60% (membrana sem modificação) para cerca de 86% e 89%, respectivamente, com a adição de um polieletrólito (quitosana), em que o fluxo permeado diminuiu de 125 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e 105 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, para 35 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e 25 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, respectivamente.

Além destes trabalhos, Ouni e Dhahbi (2010) obtiveram rejeições na faixa de 20 a 40% na remoção dos corantes safranin T (catiônico) e ericromo azul preto R (aniônico), utilizando membranas de celulose regenerada sem nenhuma modificação, e 99% na presença de poli (acrilato de amônio), com fluxos permeados na faixa de 140 a 160 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. Na presença de polieletrólitos na remoção dos corantes azul de metileno e laranja de metila, Oyarce *et al.* (2021) observaram um aumento na eficiência de 12-18% e 5-15% (membrana sem modificação), para 98,3% e 90,4%, respectivamente, com fluxos permeados que variaram de 70-85 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e 120-150 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, até 48-60 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> e 25-125 kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, respectivamente.

Ao comparar com os estudos mencionados acima, nota-se, que os resultados encontrados nesta pesquisa estão condizentes com os da literatura, uma vez que, para membrana de celulose regenerada, a eficiência de remoção do corante foi superior à dos demais trabalhos, quando utilizadas membranas de celulose regenerada sem nenhuma modificação, ou adição de componentes no processo. Mesmo assim, o processo de separação por membranas isolado não foi suficiente para obter um efluente livre de corante, ou com uma concentração muito próxima de zero, sendo necessário mais uma etapa de tratamento, para adequação aos parâmetros exigidos para o lançamento em corpos hídricos.

### 4.2.3 Limpeza das membranas

A limpeza das membranas tem por objetivo a desobstrução dos poros e reconstituição do fluxo permeado inicial, para avaliar a sua reutilização no processo e, possibilita também, a recuperação do soluto retido, caso desejado.

Para a membrana de polietersulfona, a limpeza feita apenas com o NaOH 0,1 M e água destilada não apresentou a eficiência desejada, recuperando 67,5% do fluxo inicial. Após a adição das etapas com ácido cítrico 1% em massa, e água destilada, uma eficiência de 100% foi alcançada.

Já para a membrana de celulose regenerada, o fluxo foi totalmente reestabelecido com as etapas de limpeza utilizando NaOH 0,1 M e água destilada. A necessidade das etapas adicionais de limpeza para a membrana de polietersulfona, pode estar relacionada ao maior *fouling* apresentado por esta membrana nos ensaios com a solução de corante, contudo, a recuperação total do fluxo permeado indica que, para ambas as membranas, não houve problemas com incrustações irreversíveis.

## 4.3 Adsorção

A seguir estão discutidos os resultados obtidos nos experimentos de adsorção, começando pela caracterização do adsorvente, seguido da determinação das melhores condições de operação, isotermas de equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção.

### 4.3.1 Caracterização do adsorvente

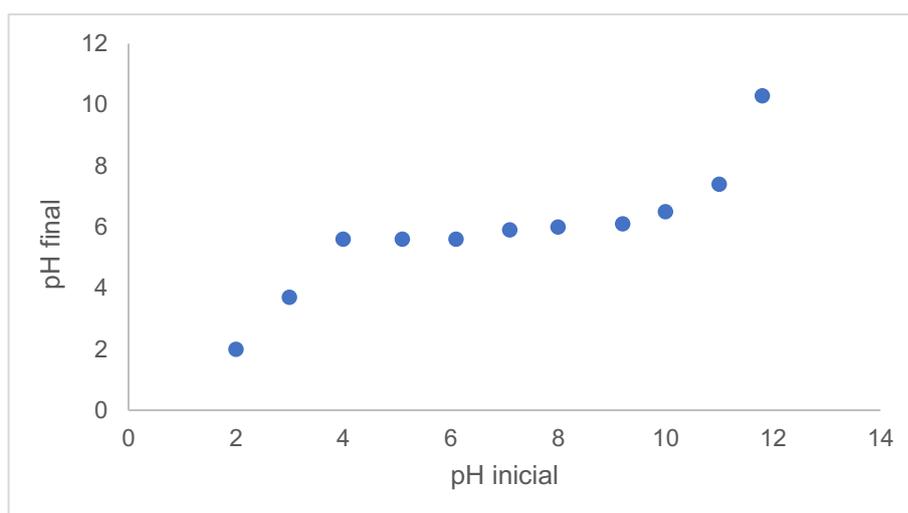
O objetivo de fazer a caracterização do adsorvente é analisar a estrutura e composição do material, para que seja possível se verificar como irá se comportar durante o processo e quais as condições favoráveis para adsorção de determinados solutos.

#### 4.3.1.1 Ponto de carga zero

A partir do ponto de carga zero é possível analisar a influência do pH do meio na superfície do adsorvente e como isto pode interferir no processo de adsorção (SILVA, 2017). Os valores de pH inicial e final medidos estão dispostos na Figura 15.

Analisando os resultados, nota-se que o pH final manteve-se próximo de 6 para as soluções de pH inicial entre 4 e 8, apontando essa região como a faixa em que o adsorvente se comporta como um tampão, com um ponto de carga zero de, aproximadamente, 5,6. Embora Castro (2018) tenha obtido um valor inferior a este para o PCZ do farelo da casca de pinhão (4,5), devido a um pré-tratamento realizado no material, a faixa de pH encontrada foi semelhante.

**Figura 15 - PCZ da casca do pinhão em solução de NaCl, com variação do pH de 2 a 12.**



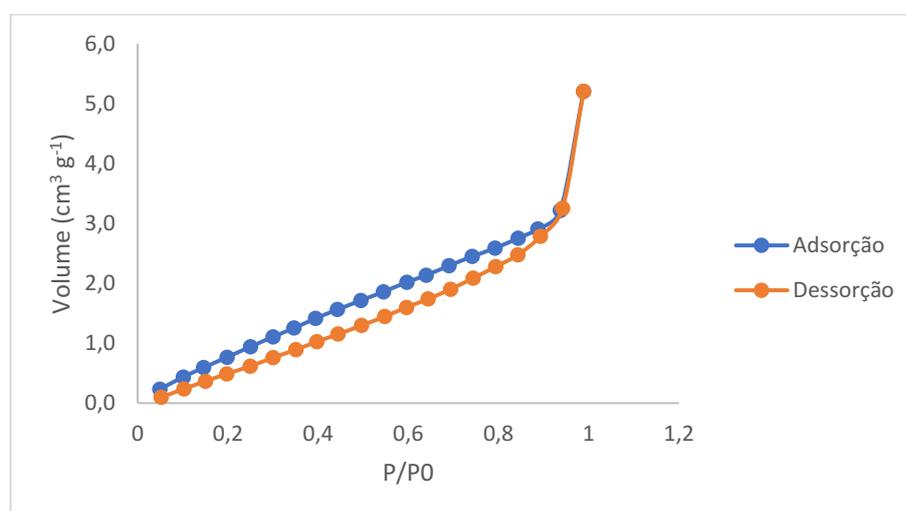
**Fonte: Autoria própria (2021).**

O PCZ indica o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra, assim, ao entrar em contato com uma solução cujo pH está abaixo do PCZ, sua superfície é carregada positivamente, havendo a adsorção de elevado número de ânions, como por exemplo alguns corantes, a fim de balancear as cargas. Caso entre em contato com uma solução cujo pH está acima do PCZ, sua superfície é carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions (SILVA, 2017). Assim, soluções com pH abaixo de 5,6, favorecem a adsorção do corante reativo Azul 5G (aniônico) em casca de pinhão.

#### 4.3.1.2 Parâmetros texturais

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio determina parâmetros morfológicos importantes do material adsorvente, como por exemplo a área específica, que influencia diretamente o processo de adsorção. A curva obtida na análise está representada na Figura 16, e os resultados de área específica, área de microporos e volume total de poros estão na Tabela 4, subsequente.

**Figura 16 - Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> em casca de pinhão.**



Fonte: Autoria própria (2021).

**Tabela 4 - Área específica, área de microporos e volume de poros da casca do pinhão.**

Parâmetro	Resultado
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	5,140
Área de microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	0
Diâmetro médio de poros (nm)	6,2776
Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	8,067.10 <sup>-3</sup>

Fonte: Autoria própria (2021).

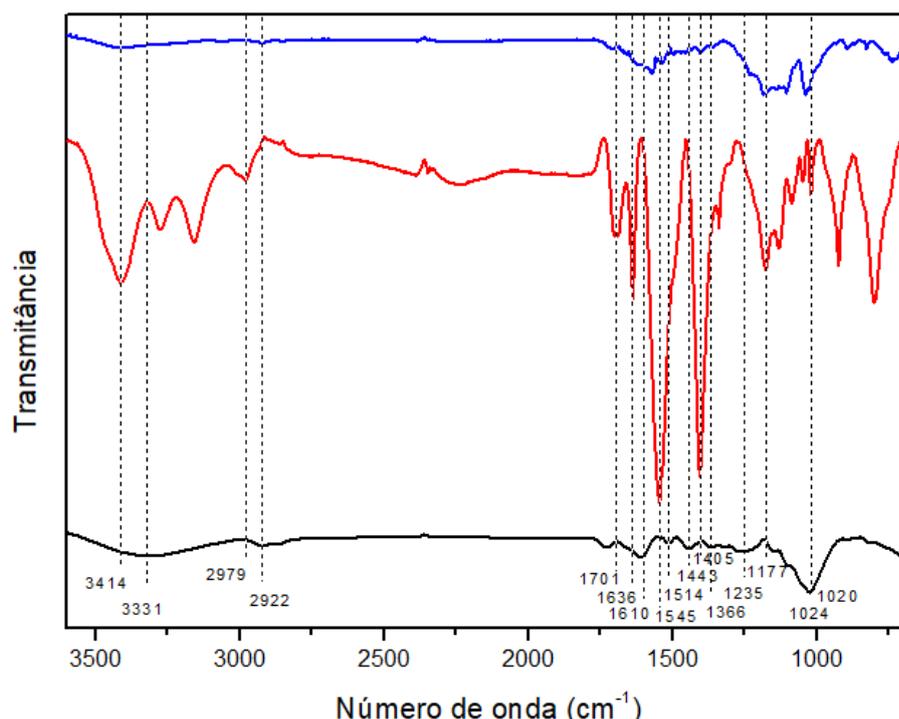
Ao analisar a Figura 16, verifica-se que a curva obtida assemelha-se, em partes, a uma curva do tipo II da Figura 6, que é característica de materiais macroporosos ou não porosos, em que, não há a formação distinta da monocamada e, portanto, a formação de um patamar (ponto de inflexão na curva). Para pressões relativas mais altas, a isoterma pode sugerir, também, uma curva do tipo III, no qual o adsorvente possui pouca afinidade pelo adsorvato, explicando assim, o fato de a dessorção ocorrer de maneira mais rápida que a adsorção (THOMMES *et al.*, 2015).

Essas suposições estão de acordo com os dados obtidos e expressos na Tabela 4, uma vez que o volume de poros foi muito pequeno e o material não apresentou microporosidade. Em relação a área específica, o resultado encontrado ( $5,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) é superior quando comparado a outros autores que empregaram diferentes materiais lignocelulósicos na adsorção, como por exemplo Landin-Sandoval *et al.* (2021), que utilizaram casca de coco, caule de brócolis e couve-flor na adsorção de corantes aniônicos, e obtiveram áreas específicas entre  $0,3$  e  $1,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Contudo, a área específica encontrada por Junior (2016) para a casca do pinhão foi superior ( $10,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), embora o volume de poros tenha sido inferior ( $2,24 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

#### 4.3.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 17 contém os espectros vibracionais na região do infravermelho para o corante reativo Azul 5G e a casca do pinhão, antes e após o processo de adsorção. Esta análise é utilizada para identificar os grupos funcionais da superfície do material, auxiliando na determinação do mecanismo de adsorção.

**Figura 17 - FTIR do corante reativo Azul 5G (azul) e da casca do pinhão, antes (vermelho) e depois (preto) da adsorção.**



Fonte: Autoria própria (2021).

As bandas de absorção em  $3414\text{ cm}^{-1}$  e  $3331\text{ cm}^{-1}$ , antes e depois da adsorção, respectivamente, referem-se às ligações O-H dos grupos hidroxila da celulose e hemicelulose, e dos grupos fenol da lignina. Em torno de  $2979\text{ cm}^{-1}$ , tem-se a banda associada ao estiramento das ligações C-H da celulose e hemicelulose, para o adsorvente antes da adsorção, enquanto que, em  $2922\text{ cm}^{-1}$ , é possível observar uma banda, para o adsorvente após a adsorção, similar à encontrada na superfície do corante, que se refere vibrações entre -C=C-. Nas bandas em  $1701\text{ cm}^{-1}$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ , antes e depois da adsorção, respectivamente, tem-se as ligações C=O da carbonila presente na lignina (LUO *et al.*, 2017; MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011; NADLENE *et al.*, 2018; PAVIA; LAMPMAN; KRIS, 1996; PROTZEK *et al.*, 2019; SCHEUFELE, 2014; SMITH, 1999; ZHANG *et al.* 2011).

Os grupos C=C de anéis aromáticos presentes no material antes da adsorção, são representados pela banda em  $1636\text{ cm}^{-1}$ , em que são confirmados pelos picos presentes entre  $1545\text{ cm}^{-1}$  e  $1405\text{ cm}^{-1}$ . No mesmo espectro, as pequenas bandas observadas entre  $1177\text{ cm}^{-1}$  e  $1024\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas às ligações C-O da lignina (CALVETE *et al.*, 2010; CARDOSO *et al.*, 2011; LUO *et al.*, 2017; MERLINI; SOLDI; BARRA, 2011; NADLENE *et al.*, 2018; PAVIA; LAMPMAN; KRIS, 1996; PROTZEK *et al.*, 2019; SMITH, 1999).

Já para o adsorvente após a adsorção, as bandas em  $1514\text{ cm}^{-1}$  e  $1443\text{ cm}^{-1}$ , podem estar relacionadas às ligações N-H de aminas secundárias e C=C de anéis aromáticos, respectivamente. Em  $1366\text{ cm}^{-1}$ , tem-se uma banda característica de interações C-N de aminas. As bandas largas em  $1235\text{ cm}^{-1}$  e  $1024\text{ cm}^{-1}$ , podem se referir aos estiramentos entre S=O e S-O, respectivamente, de grupamentos sulfonatos. A aparição de bandas associadas a aminas e grupos sulfonatos no material, após a adsorção, pode ser um indicativo da presença do corante na superfície do adsorvente, uma vez que, esses grupos também foram identificados na análise de FTIR do corante (AMAR *et al.*, 2010; PAVIA; LAMPMAN; KRIS, 1996; SCHEUFELE, 2014; ZHANG *et al.* 2011).

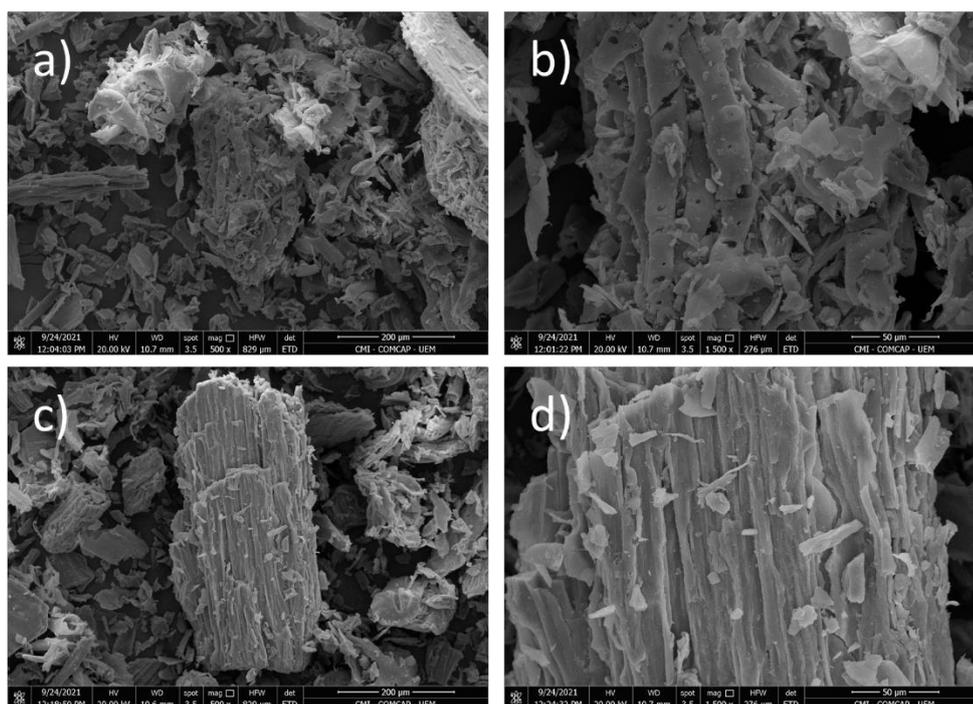
Em relação aos grupos funcionais do adsorvente, uma diminuição no número de onda dos grupos O-H e C=O é observada, sendo este, um indício de que tais grupos são precursores da interação entre o corante reativo Azul 5G e a casca de pinhão (CALVETE *et al.*, 2010; CARDOSO *et al.*, 2011; ZHANG *et al.* 2011). Por meio dos resultados obtidos no ponto de carga zero e FTIR, é possível inferir que os

prováveis mecanismos envolvidos no processo de adsorção são as atrações eletrostáticas entre os grupos funcionais carregados positivamente da superfície do adsorvente e os componentes que conferem caráter aniônico ao corante (grupos sulfônicos), e ligações de hidrogênio entre os grupos carboxila do adsorvente e os grupos nitrogenados do corante (AHMAD; KUMAR, 2010; SCHEUFELE *et al.*, 2016).

#### 4.3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite identificar de maneira mais visual a estrutura morfológica do material. As imagens obtidas no MEV estão contidas na Figura 18.

**Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura para a casca do pinhão a) e c) 500x, b) e d) 1500x.**



**Fonte: Autoria própria (2021).**

Pelas imagens da Figura 18.a) e 18.b), observa-se que o material apresenta algumas fissuras em sua estrutura, o que pode contribuir para a adsorção do corante reativo Azul 5G. A Figura 18.c) e 18.d), por outro lado, apresenta uma região fibrosa mais compacta, sem a presença de fissuras, porém, com uma superfície rugosa, o

que também pode favorecer o processo de adsorção, devido à maior área superficial.

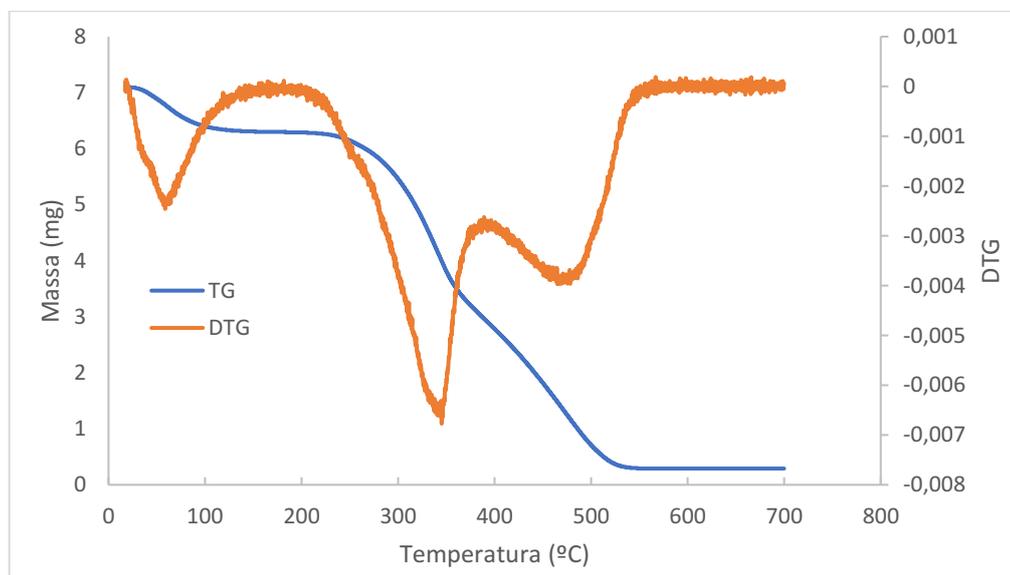
Esses resultados estão coerentes com os encontrados na análise de área específica no qual indicou que a casca do pinhão é um material macroporoso ou não poroso, em que a adsorção ocorrerá, principalmente, na superfície do adsorvente.

Outros autores, que também trabalharam com a casca do pinhão, obtiveram resultados semelhantes (CARDOSO, *et al.*, 2011; CASTRO, 2018; LIMA, *et al.*, 2008; VAGHETTI, *et al.*, 2009).

#### 4.3.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica avalia a estabilidade térmica do material. Com o aumento da temperatura, é possível verificar se há degradação da biomassa e, com a derivada da curva (DTG), a faixa na qual tal degradação ocorre, o que é característico de alguns compostos. A curva de TGA e DTG para a casca do pinhão estão apresentadas na Figura 19.

**Figura 19 - Curva de TG e DTG para a casca do pinhão, de 25 à 700 °C.**



**Fonte: Autoria própria (2021).**

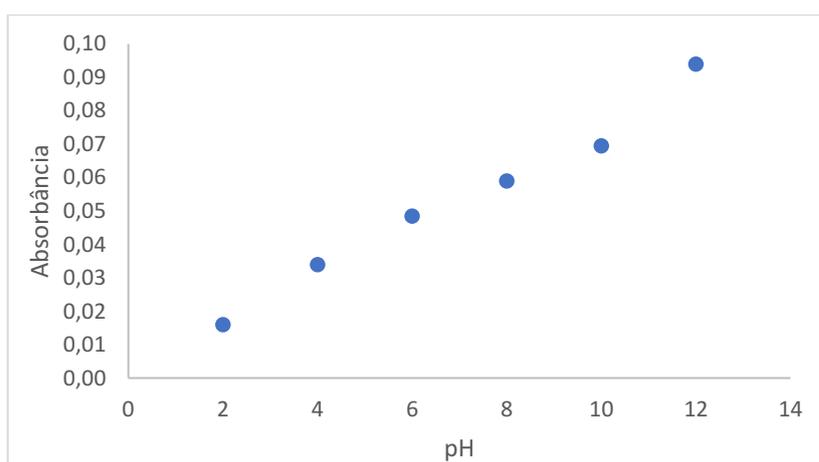
O primeiro evento térmico da curva de DTG é referente à perda de água da biomassa, na qual ocorre até atingir uma temperatura de aproximadamente 140 °C. Uma estabilidade térmica é observada até a temperatura de 230 °C, que é um

comportamento característico de materiais lignocelulósicos fibrosos. Um segundo pico, é observado entre as temperaturas de 230 °C e 280 °C, e pode estar associado à degradação da hemicelulose. Para a celulose, a degradação ocorre na faixa de 280 °C à 370 °C, enquanto que, para lignina, até atingir a temperatura de aproximadamente 540 °C (CASTRO, 2018; JUNIOR *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2008; MEI; OLIVEIRA, 2017; NADLENE *et al.*, 2018; PROTZEK *et al.*, 2019). Os resultados obtidos estão semelhantes aos encontrados por Castro (2018), Lima *et al.* (2008) e Protzek *et al.* (2019), no qual também trabalharam com a casca do pinhão.

#### 4.3.2 Influência do pH no adsorvente

Como discutido na revisão bibliográfica, o pH pode mudar a composição da biomassa, promovendo a deslignificação e hidrólise da hemicelulose, o que pode interferir no processo de adsorção e cor do efluente. Os valores médios de absorvância, obtidos na avaliação da influência do pH sobre a casca do pinhão, estão contidos na Figura 20.

**Figura 20 - Variação de absorvância, em diferentes pHs, para água destilada após contato com a casca do pinhão, a 30 °C.**



**Fonte: Autoria própria (2021).**

Nota-se, pelos resultados, que todas as soluções apresentaram uma absorvância positiva em relação à água destilada, indicando que o adsorvente está liberando algum composto para solução, dado que, visualmente, as soluções apresentaram uma coloração marrom em pHs mais altos.

Os valores crescentes de absorvância com a elevação do pH, podem estar relacionados com a deslignificação do material, que ocorre em pHs alcalinos. Já os pHs mais baixos, estão associados com a hidrólise da hemicelulose, que pode acontecer tanto em pH ácido como básico.

Desse modo, esses valores de absorvância foram descontados dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção, visto que, não representam a concentração do corante reativo Azul 5G, mas sim de componentes provenientes do próprio adsorvente.

#### 4.3.3 Influência do pH na adsorção

O pH é um parâmetro que pode influenciar diretamente no processo de adsorção, por isso, é necessário determinar a condição ideal para cada sistema adsorvente-adsorvato. Os valores médios de absorvância obtidos para cada pH, assim como da solução inicial (pH 6), estão expressos na Tabela 5.

**Tabela 5 - Valores de absorvância média para cada pH na adsorção do corante reativo Azul 5G em casca de pinhão, em 30 ppm.**

<b>pH</b>	<b>Concentração (ppm)</b>
Inicial (6)	30 ± 3,89
2	5,9 ± 2,25
4	27,2 ± 3,28
6	27,2 ± 3,38
8	27,7 ± 4,10
10	31,7 ± 6,35

**Fonte: Autoria própria (2021).**

Analisando-se os resultados da Tabela 5, é possível observar que houve uma diminuição significativa da concentração apenas para a solução de pH 2, ou seja, ocorreu uma remoção da cor do efluente somente neste pH. O aumento da concentração e, conseqüentemente, a alteração da cor do efluente nos demais valores de pH, pode estar relacionada a uma possível deslignificação e hidrólise da hemicelulose do adsorvente em pHs mais elevados, como relatado anteriormente.

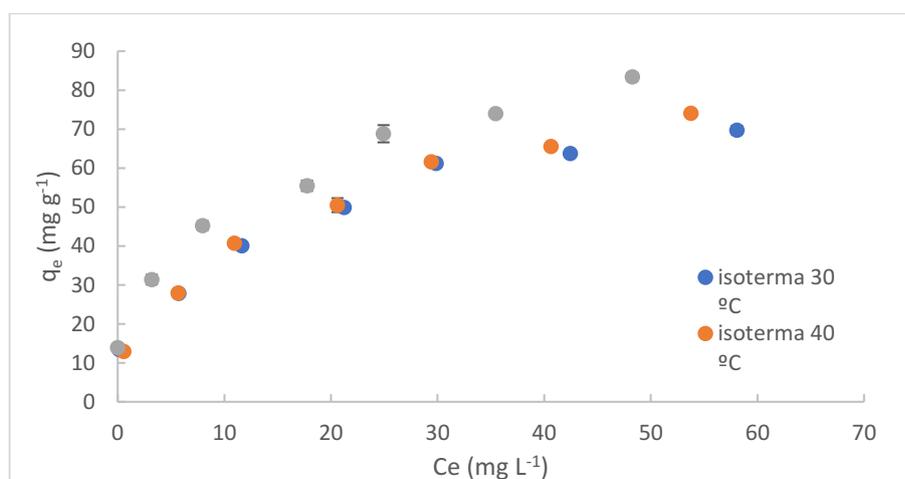
Conforme indicado pelo ponto de carga zero, para a casca do pinhão, soluções ácidas favorecem a adsorção de compostos aniônicos, como é o caso do corante reativo Azul 5G, pois carregam positivamente a superfície do adsorvente, aumentando a atração eletrostática entre ambos. Assim, a menor remoção do

corante nos demais casos, pode estar relacionada a baixa interação eletrostática nestes pHs, visto que este é um dos possíveis mecanismos de interação entre o adsorvente e o corante. Portanto, o pH 2 foi determinado como ideal para os experimentos de adsorção.

#### 4.3.4 Isotermas de equilíbrio

Com os dados obtidos nos experimentos de isotermas, é possível analisar a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente, ou seja, o equilíbrio de adsorção. Assim, os valores de quantidade de corante removido por unidade de massa de adsorvente ( $q_e$ ) foram calculados para todas as temperaturas utilizadas (30, 40 e 50 °C) e estão expostos na Figura 21, em função da concentração de equilíbrio da solução.

**Figura 21 - Isotermas de equilíbrio da adsorção do corante reativo Azul 5G em casca de pinhão, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, em pH 2.**



Fonte: Autoria própria (2021).

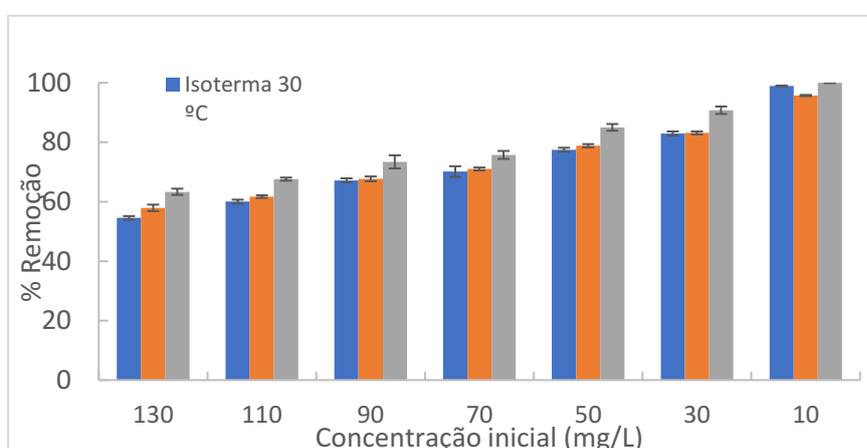
Ao analisar a Figura 21, observa-se que as isotermas obtidas em todas as temperaturas estudadas assemelham-se a uma curva do tipo L1, da classificação de isotermas para adsorção em líquidos feita por Giles, Smith e Huitson (1974), no qual indica uma fraca interação soluto-soluto (uma molécula de corante adsorvida não exerce influência sobre a outra), e não é possível identificar a completa saturação da monocamada. Além disso, todas as curvas apresentaram a forma de uma isoterma

favorável, sinalizando que, para baixas concentrações de equilíbrio, a quantidade de material adsorvido por massa de adsorvente é alta.

Nota-se, ainda na Figura 21, que o aumento da temperatura surtiu um efeito positivo no processo de adsorção, sendo diretamente proporcional à quantidade de material adsorvido e, conseqüentemente, a percentagem de remoção do corante. A isoterma obtida a 50 °C apresentou os melhores resultados, obtendo um efluente livre de corante na concentração de 10 ppm, e uma capacidade máxima de adsorção de 83,38 mg g<sup>-1</sup>, seguido da temperatura de 40 °C, com 74,06 mg g<sup>-1</sup>, e por último a temperatura de 30 °C, com 69,76 mg g<sup>-1</sup>. Comparando com demais trabalhos da área, a capacidade máxima de adsorção obtida na temperatura de 50 °C se mostrou superior ao encontrado por Cardoso *et al.* (2011) e Juchen *et al.* (2018), no qual utilizaram a casca do pinhão na adsorção do corante preto de remazol B, com uma capacidade máxima de 74,6 mg g<sup>-1</sup>, e o bagaço de malte na adsorção do corante reativo azul 5G, com uma capacidade máxima de 42,58 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, indicando que a casca do pinhão é um bom adsorvente para remoção do corante reativo azul 5G de efluentes.

Como pode ser observado na Figura 22, o aumento da temperatura de 30 °C para 40 °C não se justifica, visto que, a diferença máxima de remoção entre os resultados foi de 3,37% para a concentração de 130 ppm. Já na temperatura de 50 °C, houve uma diferença significativa na remoção para a maioria dos pontos, com um aumento de até 7,62% em relação à temperatura de 40 °C, e 8,77% em relação à temperatura de 30 °C.

**Figura 22 - Percentagem de remoção do corante reativo Azul 5G na adsorção em casca de pinhão, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, em pH 2.**



**Fonte: Autoria própria (2021).**

Assim, como a elevação da temperatura de 30 °C para 50 °C implicou em um aumento de até 19,5% na capacidade máxima de adsorção, esta temperatura foi determinada como ideal para os demais experimentos realizados neste trabalho.

A Tabela 6 contém os parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e BET ajustados aos dados experimentais, para cada temperatura, bem como o erro padrão associado a cada um. As curvas obtidas com os modelos podem ser visualizadas no Apêndice B.

**Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados na adsorção do corante reativo azul 5G em casca de pinhão, nas temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C.**

Modelo / Parâmetro	Temperatura		
	30 °C	40 °C	50 °C
<b>Langmuir</b>			
$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	83,180 ± 8,321	87,975 ± 7,140	91,812 ± 6,241
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,082 ± 0,026	0,078 ± 0,019	0,122 ± 0,029
$R^2$	0,955	0,973	0,973
$\chi^2$	28,570	18,358	22,100
<b>Freundlich</b>			
$K_F$ (mg L <sup>-1</sup> )	17,669 ± 1,992	15,228 ± 0,969	21,022 ± 1,331
$n$	2,918 ± 0,278	2,506 ± 0,116	2,813 ± 0,151
$R^2$	0,984	0,995	0,995
$\chi^2$	10,115	3,086	3,895
<b>Sips</b>			
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	16,739 ± 3,052	15,079 ± 1,183	21,029 ± 1,513
$K_s$ (mg L <sup>-1</sup> )	-0,119 ± 0,219	0,026 ± 0,056	0,004 ± 0,143
$n$	0,257 ± 0,125	0,434 ± 0,086	0,359 ± 0,143
$R^2$	0,982	0,994	0,994
$\chi^2$	11,172	3,581	4,867
<b>BET</b>			
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	68,495 ± 26,582	56,079 ± 9,409	61,406 ± 5,407
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,116 ± 0,093	0,192 ± 0,091	0,290 ± 0,076
$K_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,002 ± 0,004	0,005 ± 0,002	0,006 ± 0,001
$R^2$	0,948	0,979	0,992
$\chi^2$	33,238	14,756	6,735

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com a Tabela 6, o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, visto que, obteve o maior valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), e o menor erro (teste do qui-quadrado,  $\chi^2$ ), em todas as temperaturas, seguido pelo modelo de Sips, enquanto que, os modelos de Langmuir e BET, variaram com o aumento da temperatura. A isoterma de Freundlich sugere uma adsorção em multicamadas, em um material de superfície heterogênea, o que

está de acordo com os resultados obtidos na caracterização do material, uma vez que os prováveis mecanismos de interação entre o adsorvente e o corante são ligações de hidrogênio, em virtude dos múltiplos grupos funcionais presentes, e atrações eletrostáticas, devido a diferença de cargas, ambos processos físicos.

Os valores da constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $K_F$ ) e de  $n$  foram 17,669 ( $\text{mg L}^{-1}$ ), 15,228 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e 21,022 ( $\text{mg L}^{-1}$ ), e 2,918, 2,506 e 2,813, para as temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C, respectivamente. Além disso, os valores entre 1 e 10 da constante  $n$ , confirmam que a adsorção do corante reativo azul 5G em casca de pinhão é favorável.

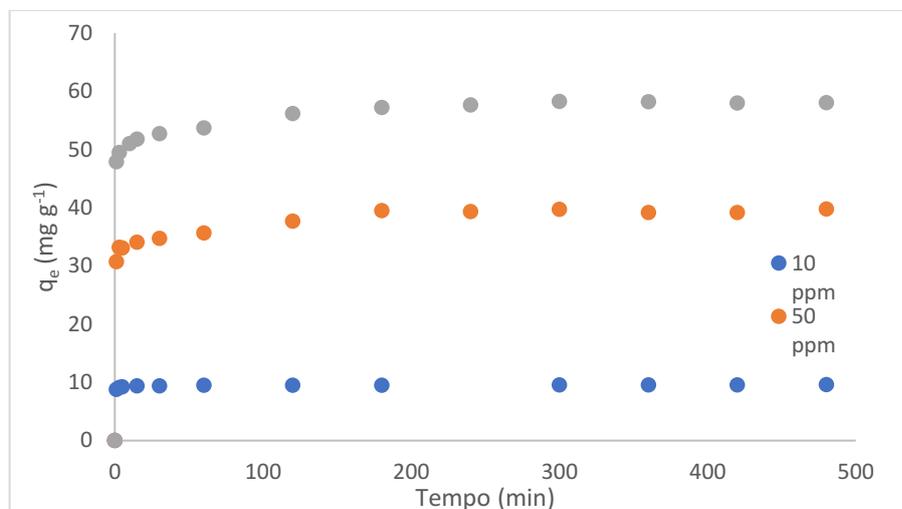
O modelo de Sips apresentou resultados de  $R^2$  e  $x^2$  muito próximos aos de Freundlich. Isso pode estar relacionado aos baixos valores encontrados para a constante  $K_s$ , que, ao se aproximar de zero, reduz a equação à isoterma de Freundlich.

Outros trabalhos envolvendo adsorção de corantes em diferentes biomassas também relataram o modelo de Freundlich como o melhor ajuste de dados experimentais (AHMAD; AHMAD; BELLO, 2015; CONTRERAS; SEPÚLVEDA; DEGERMENCI *et al.*, 2019; PALMA, 2012; SEMIÃO; HAMINIUK; MACIEL, 2020).

#### 4.3.5 Cinética de adsorção

Os dados da cinética de adsorção possibilitam a determinação do tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio, além de conter informações a respeito do mecanismo de adsorção envolvido. As curvas cinéticas obtidas nas três temperaturas de operação estão apresentadas na Figura 23.

**Figura 23 - Curvas cinéticas da adsorção do corante reativo Azul 5G em casca de pinhão, nas concentrações de 10, 50 e 90 ppm, em pH 2 e 50 °C.**



Fonte: Aatoria própria (2021).

À partir dos pontos experimentais da Figura 23, observa-se que, no início, a taxa de adsorção ocorre de maneira mais rápida, alcançando aproximadamente 95,5%, 83,9% e 86,2% da remoção total nos primeiros 5 minutos, nas concentrações de 10, 50 e 90 ppm, respectivamente. A taxa de adsorção elevada no início está associada à disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, decaindo ao longo do processo, até atingir o equilíbrio.

Para a concentração mais baixa, o equilíbrio é atingido a partir da primeira hora de processo, com uma capacidade de adsorção próxima à 9,50 mg g<sup>-1</sup>, e uma remoção de corante acima de 95%.

À medida que se elevou a concentração do efluente, este equilíbrio foi deslocado, levando mais tempo para que o sistema se estabilizasse. Para a concentração de 50 ppm, foi necessário um tempo de 180 minutos (3 horas) para atingir o equilíbrio, no qual a capacidade de adsorção foi próxima de 39,46 mg g<sup>-1</sup>, removendo cerca de 79% do corante. Já para a solução de 90 ppm, o sistema levou mais de 240 minutos (4 horas) para entrar em equilíbrio, em que, obteve uma remoção de até 64,6% do corante, com capacidade de adsorção de 58,1 mg g<sup>-1</sup>.

Os parâmetros (com seus respectivos erros padrões) dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, e Elovich, estão apresentados na Tabela 7, em que, as curvas obtidas, estão disponíveis no Apêndice B.

**Tabela 7 - Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich, nas concentrações de 10, 50 e 90 ppm, 50°C e pH 2.**

<b>Modelo / Parâmetro</b>	<b>10 ppm</b>	<b>50 ppm</b>	<b>90 ppm</b>
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	9,454 ± 0,045	37,144 ± 0,754	55,230 ± 0,892
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	2,616 ± 0,225	1,695 ± 0,393	1,976 ± 0,417
$R^2$	0,997	0,936	0,958
$\chi^2$	0,022	6,714	9,467
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	9,513 ± 0,245	37,855 ± 0,635	55,932 ± 0,762
$K_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,120 ± 0,117	0,086 ± 0,025	0,081 ± 0,024
$R^2$	0,999	0,962	0,973
$\chi^2$	0,006	4,025	6,050
<b>Elovich</b>			
$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	7,1.10 <sup>34</sup> ± 7,2.10 <sup>35</sup>	1,3.10 <sup>9</sup> ± 2,0.10 <sup>9</sup>	3,7.10 <sup>11</sup> ± 4,7.10 <sup>11</sup>
$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	9,191 ± 1,096	0,673 ± 0,043	0,551 ± 0,024
$R^2$	0,998	0,995	0,998
$\chi^2$	0,008	0,459	0,295

**Fonte: Autoria própria (2021).**

Ao analisar os modelos cinéticos ajustados, nota-se que, embora a Equação de Elovich tenha apresentado os maiores valores de  $R^2$  e os menores valores de  $\chi^2$  para as concentrações de 50 e 90 ppm, os erros padrões associados à constante da taxa inicial de adsorção ( $\alpha$ ) foram muito altos (7,2.10<sup>35</sup>, 2,0.10<sup>9</sup> e 4,7.10<sup>11</sup> para as concentrações de 10, 50 e 90 ppm, respectivamente), superando o próprio valor da constante, indicando que estes resultados não são confiáveis.

Deste modo, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que mais se ajustou aos dados experimentais, com um  $R^2$  de 0,999, 0,962 e 0,973, e um  $\chi^2$  de 0,006, 4,025 e 6,050, para as concentrações de 10, 50 e 90 ppm, respectivamente. As capacidades de adsorção no equilíbrio foram as que mais se aproximaram das experimentais (9,513, 37,855 e 55,932 mg g<sup>-1</sup>), com constantes de taxa de adsorção de 1,120, 0,086 e 0,081 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, para as concentrações de 10, 50 e 90 ppm, respectivamente. Este modelo pressupõe uma forte interação entre o adsorvente e o adsorvato (quimissorção), sugerindo que, tanto a adsorção física (indicada pelo ajuste da isoterma de Freundlich), quanto a adsorção química, podem estar presentes no processo (HO; MCKAY, 1998).

Outros autores também obtiveram o modelo de pseudossegunda ordem como o melhor ajuste dos dados cinéticos. Honorio *et al.* (2016), por exemplo, estudaram a adsorção do corante reativo azul BF-5G em casca de soja, alcançando um  $R^2$  de 0,989, com um  $q_e$  de 55,438 mg g<sup>-1</sup> e  $K_2$  igual a 0,00076 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, para

este modelo, no qual o equilíbrio foi atingido com 24 horas, utilizando uma solução de 400 mg L<sup>-1</sup>, em pH 2. Juchen *et al.* (2018) trabalharam com o bagaço de malte na adsorção do corante reativo azul BF-5G. Ao avaliarem a cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os melhores resultados, com um R<sup>2</sup> de 0,98, q<sub>e</sub> de 42,58 mg g<sup>-1</sup> e K<sub>2</sub> igual a 0,416 g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, levando 4 horas para o sistema entrar em equilíbrio, com uma solução de 130 mg L<sup>-1</sup>, pH 3 e temperatura de 30 °C.

Os resultados encontrados por Wang, Wang e Gao (2020) também apontaram pseudosegunda ordem como o modelo que melhor descreveu o processo de adsorção. Em seus estudos, utilizaram carvão magnético, proveniente de cascas de pinhão, tratado com brometo de cetil trimetil amônia, na remoção do corante ácido azul cromo K. O processo demorou 10 horas para atingir o equilíbrio, com uma solução de 40 mg g<sup>-1</sup>, em pH 2 e temperaturas de 30 °C a 50 °C, obtendo um R<sup>2</sup> de até 0,9937, com um q<sub>e</sub> de 78,42 mg g<sup>-1</sup> e K<sub>2</sub> de 0,0002162 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

Comparados aos demais trabalhos de remoção de corantes de efluentes por adsorção, os resultados encontrados neste presente estudo estão coerentes, uma vez que o biossorvente foi utilizado sem qualquer tratamento prévio, apresentou uma boa capacidade de adsorção e um baixo tempo de equilíbrio, sendo este, uma vantagem econômica, visto que, o processo leva menos tempo para se concretizar.

#### 4.3.6 Termodinâmica de adsorção

A isoterma de Freundlich foi a que mais se ajustou aos dados experimentais; entretanto, por ser um modelo empírico, e devido à divergência dos resultados em relação à natureza do processo, os parâmetros termodinâmicos foram estimados tanto para a adsorção em monocamada, quanto para a adsorção em multicamadas, com os dados obtidos por meio da isoterma de BET (utilizando os valores de K<sub>L</sub> e K<sub>S</sub> como constante de equilíbrio de adsorção nas Equações 18 e 19), que, embora não tenha sido o modelo que melhor representa o processo, apresentou bons ajustes aos dados. Os resultados estão dispostos na Tabela 8, e os gráficos utilizados no Apêndice C.

**Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção em mono e multicamada, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.**

Temp. (°C)	Monocamada			Multicamada		
	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
30	-28,855	0,566	0,114	-19,006	0,647	0,085
40	-31,126			-21,879		
50	-33,227			-22,943		

Fonte: Aatoria própria (2021).

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  em todas as temperaturas, para ambos os processos, indicam que a adsorção do corante reativo azul 5G em casca de pinhão ocorre de maneira espontânea, em que, quanto menor for este valor, mais energeticamente favorável é o processo. Desse modo, torna-se evidente que o aumento da temperatura favorece a adsorção em monocamada e multicamada.

Ao analisar a variação de entropia, nota-se que, nos dois casos, os valores encontrados foram positivos (0,114 KJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> e 0,085 KJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> para monocamada e multicamada, respectivamente), indicando afinidade entre a casca do pinhão e o corante reativo azul 5G, além de possíveis mudanças estruturais no adsorvente e no adsorvato, com o aumento na desordem da interface sólido-líquido.

Para a variação de entalpia, ambos os casos obtiveram resultados positivos (0,566 KJ mol<sup>-1</sup> e 0,647 KJ mol<sup>-1</sup> para monocamada e multicamada, respectivamente), ou seja, um processo endotérmico, com absorção de calor. Além disso, a amplitude dos resultados revela a natureza do processo, no qual, valores de  $\Delta H_{ads}$  entre 0 e 40 KJ mol<sup>-1</sup>, caracterizam uma adsorção física e, valores acima de 40 KJ mol<sup>-1</sup>, uma adsorção química (ÇELEKLI; ILGÜN; BOZKURT, 2012; MARTINS, *et al.*, 2013; SCHEUFELE *et al.*, 2019). Assim, os parâmetros estimados para  $\Delta H_{ads}$  sugerem uma adsorção física tanto para a monocamada, como para multicamada.

Alguns trabalhos que empregaram o processo de adsorção para remoção de corantes, obtiveram resultados semelhantes aos acima descritos, contudo, com magnitudes diferentes para os parâmetros (ÇELEKLI; ILGÜN; BOZKURT, 2012; WU, 2007).

#### 4.4 Processo combinado

Considerando os melhores resultados obtidos nos ensaios de separação por membranas, apenas os permeados obtidos com a utilização da membrana de

celulose regenerada, na presença de agitação e 0,5 bar, foram submetidos à adsorção. Esta, por sua vez, foi realizada nas melhores condições verificadas na etapa anterior de adsorção (50 °C e pH 2), por um período de 24 horas. Os valores de concentração inicial e final, e percentagem de remoção de cada processo (separação por membranas, adsorção e processo combinado de separação por membrana + adsorção), estão dispostos na Tabela 9.

**Tabela 9 - Concentração final e percentagem de remoção do corante reativo Azul 5G, pelos processos de separação com membranas, adsorção em casca de pinhão e processo combinado de membrana + adsorção, nas concentrações de 50 e 70 ppm.**

Conc. Inicial (ppm)	Processo					
	Membrana		Adsorção		Membrana + Adsorção	
	Conc. Final (ppm)	Remoção (%)	Conc. Final (ppm)	Remoção (%)	Conc. Final (ppm)	Remoção (%)
50	29,4	35,9	7,97	85,0	0,6	98,7
70	46,0	25,1	17,7	75,7	5,4	92,3

**Fonte: Autoria própria (2021).**

Os resultados demonstraram que a eficiência no tratamento do efluente pelo processo de adsorção foi superior ao de separação com membranas, no qual apresentou percentagem de remoção aproximadamente 2,4 vezes maior para a concentração de 50 ppm, e acima de 3 vezes para a concentração de 70 ppm. Contudo, essa eficiência do processo de adsorção isolado, não foi o suficiente para obter um efluente livre de corante, ou com uma concentração próxima de zero.

O processo combinado de separação por membrana, seguido de adsorção, por sua vez, apresentou uma alta eficiência de remoção, com 98,7% na concentração de 50 ppm, e 92,3% para a de 70 ppm. A respeito da concentração final, o tratamento resultou em efluentes com concentrações muito baixas em relação às soluções iniciais, com 0,6 e 5,4 ppm, para as soluções de 50 e 70 ppm, respectivamente.

Na literatura, não há muitos trabalhos nos quais empregaram o processo combinado de separação por membranas, seguido de adsorção, para a remoção de corantes de efluentes têxteis. Ferrari (2009), utilizou membranas poliméricas de ultrafiltração, de polisulfona (produzidas pelo método de inversão de fases, pela própria autora), em um módulo de filtração frontal, e o bagaço de laranja como adsorvente, para aplicação do processo combinado de separação por membranas, seguido de adsorção, na remoção do corante reativo azul 5G de um efluente

sintético. Na concentração de 70 ppm, uma remoção de corante de até 73% foi alcançada utilizando-se as membranas poliméricas, enquanto o processo de adsorção em bagaço de laranja, isolado, alcançou valores próximos de 90%. O processo combinado, entretanto, resultou em um efluente livre de corante.

Jirankova *et al.* (2007), analisaram um processo integrado, de separação com membranas e adsorção, para a remoção do corante reativo vermelho E 5241. No processo, foram utilizadas membranas de fibra oca de polipropileno, de microfiltração, e carbono ativado comercial como adsorvente. Na aplicação do processo de separação isolado, nenhuma diminuição da concentração do corante foi observada no permeado, porém, após a adição do carbono ativado, consideraram que uma remoção completa foi obtida (concentração final abaixo de 1 mg L<sup>-1</sup>).

Alardhi, Albayati e Alrubaye (2020) avaliaram o processo híbrido de membrana e adsorção para remoção do corante verde de metila de um efluente sintético e real. Utilizando peneiras moleculares mesoporosas, produzidas pelos próprios autores, como adsorvente, e membranas de fibra oca de ultrafiltração, composta de cloreto de polivinila, o processo foi realizado em três diferentes configurações: com reciclo do permeado e retido, reciclo do retido e processo contínuo sem reciclo. As eficiências máximas de remoção do corante obtidas para cada configuração foram de 94,79%, 90,8% e 89,0%, respectivamente. Para o efluente têxtil real, essa remoção foi ainda superior, chegando a 97,7%.

A eficiência do processo combinado na remoção do corante se mostrou equivalente às encontradas nos demais trabalhos. Os resultados obtidos neste estudo evidenciam o potencial da aplicação do processo de separação por membranas, utilizando membranas de celulose regenerada de ultrafiltração, em um módulo de filtração frontal, seguido de adsorção em casca de pinhão, no tratamento de efluentes têxteis contendo o corante reativo Azul 5G.

## 5 CONCLUSÕES

Com o intuito de diminuir a quantidade de casca de pinhão descartada como resíduo e a quantidade do corante reativo Azul 5G presente nos efluentes da região sul do país, o presente trabalho teve como proposta a aplicação do processo de separação com membranas (devido a sua simplicidade, alta eficiência e baixo consumo energético), utilizando membranas poliméricas, e adsorção em casca de pinhão, isolados e combinados, na remoção do corante reativo Azul 5G de um efluente sintético e, a partir dos resultados obtidos, algumas conclusões podem ser retiradas.

As membranas de polietersulfona e celulose regenerada, apresentaram permeabilidades hidráulicas condizentes com a literatura ( $221,24 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  e  $158,10 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ , respectivamente). Entretanto, o desempenho na retenção do corante da membrana de celulose regenerada foi superior, com uma remoção máxima de 35,9%, para uma concentração inicial de 50 ppm, pressão de 0,5 bar, com agitação, enquanto para a de polietersulfona, nas mesmas condições, a remoção foi de 11,9%. Assim, a membrana de celulose regenerada é a mais indicada para remoção do corante reativo Azul 5G. Em relação à limpeza das membranas, ambos os procedimentos foram eficientes, no qual o fluxo permeado foi totalmente recuperado no final, de modo a possibilitar a reutilização das membranas no processo.

A caracterização do adsorvente, revelou que a casca do pinhão é composta, majoritariamente, por celulose, lignina e hemicelulose, no qual apresentou curvas de degradação (TGA) e grupos funcionais (FTIR) característicos de tais componentes. A respeito da morfologia do material, regiões macroporosas e não porosas foram indentificadas (MEV, BET), de modo que adsorção ocorre, principalmente, na superfície do adsorvente, com interação dos grupos hidroxila e carboxila. Além disso, a área específica mensurada para a casca do pinhão foi de  $5,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , com um ponto de carga zero (PCZ) de 5,6.

O pH do meio exerceu influência tanto no adsorvente, quanto no processo de adsorção. Valores crescentes de concentração foram relatados com o aumento do pH, devido a liberação de compostos (deslignificação e hidrólise da hemicelulose) na solução por parte do adsorvente. Contudo, devido ao caráter aniônico do corante

reativo Azul 5G, o melhor desempenho na adsorção foi obtido no pH 2, em que essa liberação de compostos foi mínima.

As isotermas de equilíbrio foram favoráveis nas três temperaturas estudadas, em que a de 50 °C apresentou os melhores resultados, com uma capacidade máxima de adsorção de 83,38 mg g<sup>-1</sup>, e uma remoção de corante de 85% para a concentração inicial de 50 ppm, e 75,7% para a de 70 ppm. O modelo de Freundlich foi o que mais se ajustou aos dados experimentais, indicando que o processo ocorre por fisissorção em multicamadas.

Na cinética de adsorção, o aumento da concentração do efluente deslocou o equilíbrio, sendo alcançado em, no máximo, 4 horas de processo. O modelo de pseudossegunda ordem foi o que mais se ajustou aos dados.

A termodinâmica mostrou que o processo de adsorção em casca de pinhão é endotérmico, sendo favorecido com o aumento da temperatura, e ocorre de maneira espontânea. Além disso, há um aumento da desordem da interface sólido-líquido, em que o adsorvente apresenta afinidade pelo adsorvato.

Os processos de separação por membranas e adsorção em casca de pinhão isolados, embora tenham apresentados resultados satisfatórios frente a outros trabalhos da área, não foram suficientes para obter um efluente livre de corante, ou com uma concentração muito próxima de zero, tendo em vista a média dos efluentes têxteis reais.

O processo combinado de separação por membrana seguido de adsorção em casca de pinhão, por sua vez, se mostrou eficiente na remoção do corante reativo Azul 5G, em toda a faixa de concentração encontrada nos efluentes têxteis reais, obtendo uma remoção de 98,7% para a concentração inicial de 50 ppm, e 92,3% para a de 70 ppm, com uma concentração final de 0,6 ppm e 5,4 ppm, respectivamente.

Desse modo, a casca do pinhão se mostrou apta a ser utilizada como biossorvente na remoção do corante reativo Azul 5G, o que pode trazer diversos benefícios ao meio ambiente, não somente por evitar a contaminação dos corpos hídricos com a remoção de componentes tóxicos dos efluentes têxteis, mas também pela agregação de valor a um material que seria descartado como resíduo. Além disso, a possibilidade de aplicação *in natura* desse material ainda o torna economicamente vantajoso frente a outros adsorventes convencionais, que possuem um alto valor comercial, ou necessitam de algum tratamento prévio.

Portanto, em virtude do baixo custo necessário para o emprego de ambos os processos, e à alta disponibilidade da casca do pinhão na região sul do país, o processo combinado de separação por membranas seguido de adsorção em casca de pinhão, torna-se uma alternativa viável ao tratamento de efluentes têxteis contendo o corante reativo Azul 5G.

## REFERÊNCIAS

- ABD-RAZAK, N. H.; CHEW, Y. M.; BIRD, M. R. Membrane fouling during the fractionation of phytosterols isolated from orange juice. **Food and Bioproducts Processing**, v. 113, p. 10-21, Jan. 2019. DOI: 10.1016/j.fbp.2018.09.005.
- ABIT. **Perfil do Setor**. 2018. Disponível em: < <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 22 nov. 2019.
- AERTS, P. *et al.* The influence of filler concentration on the compaction and filtration properties of Zirfon®-composite ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, p. 663-669, Mar. 2001. DOI: 10.1016/S1383-5866(00)00165-9.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, Jul. 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- ALARDHI, S. M.; ALBAYATI, T. M.; ALRUBAYE J. M. A hybrid adsorption membrane process for removal of dye from synthetic and actual wastewater. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 157, 2020. DOI: 10.1016/j.cep.2020.108113.
- ALVENTOSA-DELARA, E. *et al.* Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt. **Separation and Purification Technology**, v. 129, p. 96-105, May. 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.001.
- AHMAD, M. A.; AHMAD, N.; BELLO, O. S. Removal of Remazol Brilliant Blue Reactive Dye From Aqueous Solutions Using Watermelon Rinds as Adsorbent. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, p. 845-858, Feb. 2015. DOI: 10.1080/01932691.2014.925400.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 1628-1633, Dec. 2010. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.08.111.
- ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 322-328, May. 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.006.
- AMAR, A. T. *et al.* Decolorization and detoxification of Congo red and textile industry effluent by an isolated bacterium *Pseudomonas sp.* SU-EBT. **Biodegradation**, v. 21, p. 283–296, 2010. DOI: 10.1007/s10532-009-9300-0.
- AMIRILARGANI, M.; SALJOUGH, E.; MOHAMMADI, T. Effects of Tween 80 concentration as a surfactant additive on morphology and permeability of flat sheet

polyethersulfone (PES) membranes. **Desalination**, v. 249, p. 837-842, Dec. 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2009.01.041.

ANDRADE FILHO, J. F., SANTOS, L. F. **Introdução à Tecnologia Têxtil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (SENAI/CETIQT), v.3, 1987.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, 2003. DOI: 10.1016/S0016-7061(02)00316-6.

AQUINO, F.M. **Cultivo da Araucaria angustifolia: Análise de Viabilidade Econômica financeira**. BRDE, 2005.

BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 42-69, Sep. 2006. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.014.

BAKER, R. W., **MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS**. 2º ed. California: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. DOI: 10.1021/ja01145a126.

BASSETTI, F. J., **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS MICROPOROSAS ASSIMÉTRICAS**. 2002. Tese (Faculdade de Engenharia Química) – Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BANKHAYA, S.; M' RABET, S.; HARFI, A. E. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, May 2020. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.107891.

BERIL MELBIAH, J. S.; NITHYA, D.; MOHAN, D. Surface modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes using amphiphilic Pluronic F127/CaCO<sub>3</sub> nanoparticles for oil/water emulsion separation. **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.**, v. 516, p. 147-160, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.008.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. M. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 547-551, 2010. DOI: 10.1590/S0100-40422010000300010.

BORGES, E. R., **Remoção do Corante Reativo Azul 5G Através de Processo de Separação por Membranas e Adsorção com Carvão Ativado**. 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

BORGOHAIN, R. *et al.* A review on chitosan-based membranes for sustainable CO<sub>2</sub> separation applications: Mechanism, issues, and the way forward. **Carbohydrate Polymers**, v. 267, Sep. 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118178.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo, CETESB, 1993.

BRASIL, J. L. *et al.* Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr (VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 143-153, Jan. 2006. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.002.

BRDE. **Cultivo da Araucaria angustifolia: Viabilidade econômico-financeira e alternativas de incentivo**. Florianópolis: BRDE, 2005.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 166, p. 603-643, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 6, p. 309–319, 1938. DOI: 10.1021/ja01269a023.

BURGGRAAF, A. J. Chapter 2 Important characteristics of inorganic membranes. **Membrane Science and Technology**, v. 4, p. 21-34, 1996. DOI: 10.1016/S0927-5193(96)80005-2.

BURKINSHAW, S. M. **Physico-chemical Aspects of Textile Coloration**. UK: Society of Dyers and Colorists, 2016.

CALERO, M. Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell. **Bioresource Technology**, v. 252, p. 100-109, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.12.074.

CALVETE, T. **CASCA DE PINHÃO – IN NATURA E CARVÃO ATIVO – ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES AQUOSOS**. 2011. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) – Instituto Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CALVETE, T. *et al.* Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1695-1706, Mar. 2010. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.03.013.

CARDOSO, N. F. **ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO BIODSORVENTES ALTERNATIVOS**. 2012. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) – Instituto Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CARDOSO, N. F. *et al.* Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, p. 92-103, Mar. 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.047.

CASTRO, E. S. C. **APLICAÇÃO DO FARELO DA CASCA DE PINHÃO NA REMOÇÃO DE METAIS TRAÇO E CORANTES DE AMOSTRAS DE ÁGUA**. 2018. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

CASTRO, F. M. **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE GRÃOS DE CERVEJARIA NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G EM SOLUÇÕES AQUOSAS: SISTEMAS BATELADA E LEITO FIXO**. 2020. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

ÇELEKLI, A.; ILGÜN, G.; BOZKURT, H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 228-235, May 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.007.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 427-437, Nov. 2008. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.08.007.

CHEIN, S. H.; CLAYTON, W. R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil. **J. Am. Soil Sci. Soc.**, v. 44, p. 265-268, Nov. 2017. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.07.009.

CHEN, X. *et al.* Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 284, p. 58-64, Mar. 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.031.

CHENG, X. *et al.* Hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal of Membrane Science**, v. 541, p. 329-346, 1980.

CHRISTIE, R. M. **Colour Chemistry, 2nd edition**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2015.

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

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an Azo Dye of the Textile Industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393, 2002. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00117-0.

CLEMENTINO, M. L. M. **A EVOLUÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL NO CONTEXTO DA AFIRMAÇÃO DO IMPERIALISMO AMERICANO**. XII Colóquio Internacional de Geocrítica, Bogotá, 2012.

CONAB. **Pinhão (Semente)**. Brasília: Conab, 2014.

CONTRERAS, E.; SEPÚLVEDA, L.; PALMA, C. Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1–9, 2012. DOI: 10.1155/2012/679352.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CORDENUNSI, B. R. *et al.* Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. **J. Agric Food Chem**, v. 52, p. 3412–3416, Jun. 2004. DOI: 10.1021/jf034814l.

COSSICH, E. S., **Biossorção de Cromo (III) pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum sp.*** 2000. Tese – Sistema de Processos Químicos e Informática, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

COSTA, S.; BERMAN, D.; HABIB, R. L. **150 anos da indústria têxtil brasileira**. Rio de Janeiro: Senai - Cetiqt/Texto&Arte, 2000.

COUTINHO, A. R.; BARBIERI, F. C.; PAVANI, P. A. **Preparação de Carvões Ativados a Partir de Fibras de Celulose**. In Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 139-144, 1998.

CRINI, G.; PEINDY, H. N. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. **Dyes and Pigments**, v. 70, p. 204-211, 2006. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.05.004.

D'SOUZA, N. M.; MAWSON, A. J. Membrane cleaning in the dairy industry: a review. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, v. 45, p. 125-134, 2005. DOI: 10.1080/10408690490911783.

DANESHVAR, E. *et al.* A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – Effect of pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 435-446, Jan. 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.093.

DASGUPTA, J. *et al.* Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 55-72, Jan. 2015. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.08.008.

DAVENPORT, D. M. *et al.* Thin film composite membrane compaction in high-pressure reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 610, Sep. 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118268.

DEGERMENCI, G. D. *et al.* Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1220-1229, Jul. 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.260.

DELAMARE, F.; GUINEAU, B. **Colour – Making and using dyes and pigments**. Thames and Hudson, 2000.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, p. 187-439, 2001. DOI: 10.1063/1.1347984.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, 2006. DOI: 10.1016/j.cej.2006.08.016.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 13 out. 2020.

DUTTA, M.; BHATTACHARJEE, S.; DE, S. Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent species through charged membrane pores. **Separation and Purification Technology**, V. 234, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116063.

DUTTA, B. K. **Principles of Mass Transfer and Separation Processes**. New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd., 2007.

DWIVEDI, A. D. *et al.* Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb (II) and Cd (II) ions. **Desalination**, v. 267, p. 25-33, Feb. 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.09.002.

ELIZALDE-GONZÁLES, M. P. *et al.* Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, p. 185-193, Jan. 2007. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.06.008.

ELOVICH, S. J. **Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity**. J.H. Schulman (Ed.), New York: Academic Press, Inc., v. 11, p. 253, 1959.

EPA. Environmental Protection Agency. **Profile of the Textile Industry**. Washington, Set. 1997.

FANG, L. *et al.* Improved antifouling properties of polyvinyl chloride blend membranes by novel phosphate based-zwitterionic polymer additive. **Journal of Membrane Science**. v. 528, p. 326-335, Apr. 2017. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.01.044.

FERRARI, L. F. **REMOÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL UTILIZANDO PROCESSOS COM MEMBRANAS E ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE LARANJA**. 2009. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

FIELD, R. W.; WU, J. J. Modelling of permeability loss in membrane filtration: Re-examination of fundamental fouling equations and their link to critical flux. **Desalination**. v. 283, p. 68-74, Dec. 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.035.

FIORENTIN, L. D. *et al.* Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**. v.163, p. 68–77, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.043.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**. v.156, p. 2-10, Jan. 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

FRADJ, A. B. *et al.* Removal of azoic dyes from aqueous solutions by chitosan enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 2, Jan. 2020. DOI: 10.1016/j.rechem.2019.100017.

FREITAS, A. F. **Estudo da Adsorção de Ácidos Carboxílicos em Diferentes Materiais Adsorventes**. 2005. Dissertação (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-471, 1906. DOI: 10.1515/zpch-1907-5723.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. **A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural**. Revista ModaPalavra e-Periódico, vol.8, n.15, p. 153-174, jan./jul., 2015. Disponível <<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=514051496008>>. Acesso em: 07 ago. 2020.

GARCIA-IVARS, J. *et al.* Enhancement in hydrophilicity of different polymer phase-inversion ultrafiltration membranes by introducing PEG/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 128, p. 45-57, May. 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.03.012.

GILES, C. H. *et al.* Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**, 1960. DOI: 10.1039/JR9600003973.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.

GOEDERT, B. C. **BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTEL REATIVO AZUL 5G COMPARANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS CASCA DE SOJA E SERRAGEM**. 2017. Dissertação (Curso de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. Volume 4, São Paulo: Editora do autor, 1988.

GOTEX. **Panorama do setor têxtil e de confecção**. 2017. Disponível em: <<http://gotexshow.com.br/mercado/>>. Acesso em: 22 nov. 2019.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v.23, p. 71-78, 2000. DOI: 10.1590/S0100-40422000000100013.

GUMY, D. *et al.* Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation. **Catalysis Today**, v. 101, p. 375, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.036.

GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 362-371, Jul. 2007. DOI: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HARLAND, C. E. **Ion Exchange Theory and Practice**. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.

HO, I. S., MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332-340, 1998. DOI: 10.1205/095758298529696.

HOLKAR, C. R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **J. Environ. Manage.**, v. 182, p. 351-366, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.

HONORIO, J. F. *et al.* Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics, equilibrium and influencing factors. **Water Science & Technology**, p. 1166-1174, 2016. DOI: 10.2166/wst.2015.589.

HSIEH, H. P. Inorganic membranes. **Membr. Mater. Proc.**, v. 84, p. 1, 1990.

HUGHES, D.; TAHA, T; CUI, Z. Mass transfer: membrane processes. *In*: SABLANI, S. S. *et al.* **Handbook of Food and Bioprocess Modeling Techniques**. U. S.: CRC Press, Boca Raton, 2007, p. 145-177.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, application**. Weinheim: Wiley – VCH Publishers, 2003.

IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, p. 17-24, 1980.

ISMAIL, A. F.; DAVID, L. I. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 193, p. 1-18, Oct. 2001. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00510-5.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. **Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method**. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010. Disponível em: <<http://www.ajol.info/index.php/jasem/article/view/63287/51169>>. Acesso em: 14 out. 2020.

JERMANN, D.; PRONK, W.; BOLLER, M. Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 9129-9136, 2008. DOI: 10.1021/es800654p.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734 - 738, 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000500011.

JIRANKOVA, H. *et al.* Combined membrane process at wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 299-303, Dec. 2007. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.09.027.

JOHARI, N. A. *et al.* Polyethersulfone ultrafiltration membrane incorporated with ferric-based metal-organic framework for textile wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 270, Sep. 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118819.

JOUANIN, L.; CATHERINE, L. **Lignins: biosynthesis, biodegradation and bioengineering**. 1<sup>o</sup> ed., Academic Press, 2012.

JUCHEN, P. T. *et al.* Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7111-7118, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.009.

JUNIOR, H. O. *et al.* CHEMICAL COMPOSITION, TENSILE PROPERTIES AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BURITI FIBER. **Cellulose Chem. Technol.**, v. 50, p. 15-22, 2016.

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*)**. 2016. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

KAMAL, N.; AHZI, S.; KOCHKODAN, V. Polysulfone/halloysite composite membranes with low fouling properties and enhanced compaction resistance. **Applied Clay Science**, v. 199, Dec. 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105873.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Nat. Sci.**, v. 04, p. 22-26, 2012. DOI: 10.4236/ns.2012.41004.

KIM, H. *et al.* Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, v. 451, p. 181-188, Dec. 2006. DOI: 10.1016/j.tca.2006.09.013.

KLEMM, D. *et al.* General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose. *In:* (Ed.). **Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods**. Weinheim: WILEY-VCH, 1998.

KOCHKODAN, V.; JOHNSON, D. J.; HILAL, N. Polymeric membranes: Surface modification for minimizing (bio)colloidal fouling. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 206, p. 116-140, Apr. 2014. DOI: 10.1016/j.cis.2013.05.005.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; DRIOLI, E. **Membranes in Clean Technologies: Theory and Practice, 2 Volume Set**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, 2008.

KOPRIVANAC, N. *et al.* Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, p. 113-119, 2005. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.03.023.

KOROS, W. J.; MA, Y. H.; SHIMIDZU, T. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, p. 1479-1489, 1996. DOI: 10.1351/pac199668071479.

KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M.; MARECHAL, A. M. **Dyes Pigm.** 2002, 54, 67.

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

LANDIN-SANDOVAL, V. J. *et al.* Physicochemical analysis of multilayer adsorption mechanism of anionic dyes on lignocellulosic biomasses via statistical physics and density functional theory. **Journal of Molecular Liquids**, v. 322, Jan. 2021. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114511.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 38, p. 2221–2295, Nov. 1916. DOI: 10.1021/ja02268a002.

LAQBAQBI, M. *et al.* Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 815-825, Jan. 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.031.

LAU, W.; ISMAIL, A. F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review. **Desalination**, v. 245, p. 321–348, Sep. 2009. DOI: 10.1016/j.desal.200.07 12 58.

LEÃO, M. M. D. **Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de malhas**. 1º ed. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002.

LESMANA, S. O. *et al.* Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, p. 19–41, 2009. DOI: 10.1016/j.bej.2008.12.009.

LI, X. *et al.* Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review. **Science of The Total Environment**, v. 767, May. 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144346.

LI, X. *et al.* The utilization of bamboo charcoal enhances wood plastic composites with excellent mechanical and thermal properties. **Materials & Design**, v. 53, p. 419-424. Jan. 2014. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.07.028.

LIMA, A. C. *et al.* TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO. *In*: NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Paraná, 2014.

LIMA, E. C. *et al.* Adsorption of Cu (II) on Araucaria angustifolia wastes: determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 211-220. 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.073.

LIMA, E. C. *et al.* Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 536-550. Jul. 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.101.

LUO, Z. *et al.* Comparison of performances of corn fiber plastic composites made from different parts of corn stalk. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 521-527. Jan. 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.005.

MAJEWSKA-NOWAK, K. The effect of a polyelectrolyte on the efficiency of dye-surfactant solution treatment by ultrafiltration. **Desalination**, v. 221, p. 395-404, Mar. 2008. DOI: 10.1016/j.desal.2007.02.057.

MANASRAH, M. *et al.* Recovery of galactoglucomannan from wood hydrolysate using regenerated cellulose ultrafiltration membranes. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 375-381, Jun. 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.02.014.

MARCUCCI, M. *et al.* Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. **Desalination**, v. 138, p. 75-82, Mar. 2001. DOI: 10.1016/S0011-9164(01)00247-8.

MARTINS, T. D. *et al.* Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 106–114, 2013. DOI: /10.1021/je300946j.

MATOS, S. P. **Operações Unitárias: Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos**. São Paulo: Érica, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5<sup>o</sup> ed., New York: McGraw-Hill Book Company, 1985.

MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) e borra de café. **Polímeros**, v. 27, p. 99-109, 2017. DOI: 10.1590/0104-1428.2139.

MEIYAZHAGAN, S. *et al.* Process and kinetics of dye degradation using microplasma and its feasibility in textile effluent detoxification. **J. Water Process Eng.**, v. 37, Oct. 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101519.

MELO, D. Q. *et al.* EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO. *In*: NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Paraná, 2014.

MENEZES, M. L. **REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO O BAGAÇO DO MARACUJÁ AMARELO COMO ADSORVENTE**. 2010. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polymer Testing**, v. 30, p. 833-840, Dec. 2011. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.08.008.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts—A case study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1045-1053, Apr. 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.079.

MOKHTAR, N. M.; LAU, W.J.; ISMAIL, A.F. The potential of membrane distillation in recovering water from hot dyeing solution. **J. Water Process Eng.**, v. 2, p. 71-78, 2014. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.05.006.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. Disponível em: <[http://www.teses.ufc.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=1383](http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383)> Acesso em: 13 out. 2020.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2 ed. The Netherlands: Kluwer Academic, Dordrecht, 1996.

NADEEM, K. *et al.* Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1437-1445, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.205.

NADLENE, R. *et al.* The Effects of Chemical Treatment on the Structural and Thermal, Physical, and Mechanical and Morphological Properties of Roselle Fiber-Reinforced Vinyl Ester Composites. **POLYMER COMPOSITES**, Wiley Online Library, 2018. DOI: 10.1002/pc.23927.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Paraná, 2014.

NAWAZ, H. *et al.* Polyvinylidene fluoride nanocomposite super hydrophilic membrane integrated with Polyaniline-Graphene oxide nano fillers for treatment of textile effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123587.

NCIBI, M. C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 207-212, May. 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.038.

NERIS, J. B. *et al.* Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404-420, Feb. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.125.

OLIVEIRA, T. C.; LIMA, J. F. **A distribuição espacial da indústria têxtil no Estado do Paraná**. FAE, Curitiba, v. 20, p. 171-184, 2017.

ONG, C. S. *et al.* Nanomaterials for biofouling and scaling mitigation of thin film composite membrane: A review. **Desalination**, v. 393, p. 2-15, Sep. 2016. DOI: 10.1016/j.desal.2016.01.007.

ORTIZ, N., **Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> em Solução**. 2000. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.

OTHMANI, A. *et al.* Biochar and activated carbon derivatives of lignocellulosic fibers towards adsorptive removal of pollutants from aqueous systems: Critical study and future insight. **Separation and Purification Technology**, v. 274, Nov. 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119062.

OUNI, H.; DHAHBI, M. Removal of dyes from wastewater using polyelectrolyte enhanced ultrafiltration (PEUF). **Desalination and Water Treatment**, v. 22, p. 355-362, Oct. 2010. DOI: 10.5004/dwt.2010.1234.

OYARCE, E. *et al.* Polyelectrolytes applied to remove methylene blue and methyl orange dyes from water via polymer-enhanced ultrafiltration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Sep. 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106297.

PADAKI, M. *et al.* Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197-207, Feb. 2015. DOI: 10.1016/j.desal.2014.11.023.

PANDEY, P.; CHAUHAN, R. S. Membranes for gas separation. **Prog. Polym. Sci.**, v. 26, p. 853-893, Mar. 2001. DOI: 10.1016/s0079-6700(1)00009-0.

PATEL, T. M.; NATH, K. Alleviation of flux decline in cross flow nanofiltration of two-component dye and salt mixture by low frequency ultrasonic irradiation. **Desalination**, v. 317, p. 132-141, May. 2013. DOI: 10.1016/j.desal.2013.03.001.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 2. ed. New York: Saunders Golden Sunburst Series, 1996.

PHAN, K. *et al.* Non-food applications of natural dyes extracted from agro-food residues: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 301, Jun. 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126920.

PEEVA, P. D.; MILLION, N.; ULBRICHT, M. Factors affecting the sieving behavior of anti-fouling thin-layer cross-linked hydrogel polyethersulfone composite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 390-391, p. 99-112, Feb. 2012. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.11.025.

PEREIRA, T. M. **CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) DE HORMÔNIOS BIOIDÊNTICOS (ESTRIOL E ESTRADIOL)**. 2013. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas) – Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis- uma primeira abordagem. **Química Têxtil**, v. 52, p. 22-39, 1998.

PÉREZ-MARÍN, A. B. *et al.* Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 122-131, Jan. 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.008.+++69.

PERINI, B. L. *et al.* ADSORÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTE TÊXTIL POR RESÍDUOS DA BANANICULTURA. IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, **III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Goiania, 2012.

PETRINIC, I. *et al.* The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration, **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 512-518, 2007. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.11.003.

PINTO, R. B. **REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO DE REMAZOL B DE SOLUÇÕES AQUOSA USANDO ADSORVENTES A BASE DE CASCA DE PINHÃO**. 2012. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PORTER, M. C. Concentration polarization with membrane ultrafiltration. **Product R&D**, v. 11, p. 234-248, Sep. 1972. DOI: 10.1021/i360043a002.

PORTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. United States: Noyes Publications, 1990.

PROTZEK, G. R. *et al.* The influence of fiber size on the behavior of the araucaria pine nut shell/PU composite. **Polímeros**, São Carlos, v. 29, Jun. 2010. DOI: 10.1590/0104-1428.01218.

QIN, L. *et al.* Supercapacitive charge storage properties of porous carbons derived from pine nut shells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 866, Jun. 2020,. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114140.

RAFATULLAH, M. *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, p. 70-80, May. 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.

RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S. S. Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties. **Journal of Membrane Science**, v. 305, p. 299-312, Nov. 2007. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.08.030.

RAJUMON, R. *et al.* Adsorption of textile dyes with ultrasonic assistance using green reduced graphene oxide: An in-depth investigation on sonochemical factors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 690-698, Dez. 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103479.

REZENDE, S. C. **Valorização da casca do pinhão, um subproduto da semente de Araucaria angustifolia, para produção de materiais poliméricos**. 2016. Dissertação – Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior Agrária de Bragança, Bragança.

RISTOW, D.C.; BELLI, T. J. TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE ELETROBIORREATOR A MEMBRANA: AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DE AZO CORANTE E FÓSFORO. **29° SIC UDESC**, Santa Catarina, 2019.

ROYER, B. **REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO CASCA DE SEMENTE DE Araucária angustifolia COMO BIORREATOR**. 2008. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

RUTZ, E. G. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL USANDO CARVÃO ATIVADO E O PÓ RETIDO NO FILTRO ELETROSTÁTICO DA FABRICAÇÃO DA ALUMINA COMO ADSORVENTES**. 2007. Dissertação (Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal do Ouro Preto, Ouro Preto.

SAMPAIO, D.A., *et al.* Constituição química estrutural do tegumento da semente de *Araucaria Angustifolia*. **III Simpósio de Pesquisa em Mata Atlântica**, Rio de Janeiro, 2014.

SANTOS, E. A. *et al.* Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, 2017. DOI: 10.1590/s1413-41522016148154.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002 Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

SCHÄFER, A. I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. **Nanofiltration : principles and applications**. New York : Elsevier Advanced Technology, 2005.

SCHEUFELE, F. B. **ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADSORVENTE**. 2014. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

SCHEUFELE, F. B. *et al.* Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328-1341, Jan. 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.085.

SCHIMMEL, D. **ADSORÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E AZUL TURQUESA QG EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL**. 2008. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SCHUTYSER, W. *et al.* Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. **Chem Soc Rev**, Jan. 2018. DOI: 10.1039/c7cs00566k.

SCREMIN, L. B. **ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS ANIÔNICOS E CATIONICOS EM RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE FIOS DE ALGODÃO MODIFICADOS QUIMICAMENTE**. 2015. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. 2ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1995.

SEMIÃO, M. A.; HAMINIUK, C. W.; MACIEL, G. M. Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, Feb. 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103617.

SHANKARLING, G. S.; DESHMUKH, P. P.; JOGLEKAR, A. R. Process intensification in azo dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3302-3308, Aug. 2017. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.057.

SHI, X. *et al.* Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 121-138, Apr. 2014. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.04.003.

SHUSEN, W.; MEIYUN, Z.; ZHIZHONG, W. Asymmetric molecular sieve carbon membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 109, p. 267-270, 1996. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00205-7.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SILVA, D. **TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL POR BIOSORÇÃO TRABALHO**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão.

SILVA, D.; DOMENICO, M. D.; SOUZA, F. B. **OBTENÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO A PARTIR DA CASCA DE PINHÃO**. In Anais do 9 Forum Internacional de Resíduos Sólidos, Instituto Venturi, Porto Alegre, 2018.

SILVA, H. D. *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, L. G. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE CARBOXIMETIL LIGNINA-METAIS A PARTIR DE LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS CINÉTICOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE SOLUÇÕES AQUOSAS**. 2014. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SINHA, A. *et al.* Degradation of reactive green dye and textile effluent by *Candida* sp. VITJASS isolated from wetland paddy rhizosphere soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 5150-5159, Aug. 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.004.

SMITH, B. C. **Infrared spectral Interpretation – a systematic approach**. 1. ed. CRC Press, Boca Raton, 1999.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. Dissertação (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SONG, I. C. *et al.* Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 128, Nov. 2002. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:11(1018).

STADE, S. *et al.* Reversible and irreversible compaction of ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 127-134, Oct. 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.06.039.

STEIN, S J. **Origens e evolução da indústria têxtil no Brasil – 1850/1950**. Rio de Janeiro: Editora Campus LTDA, 1979.

STROHER, A. P. **TRATAMENTO POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE LARANJA DE UM EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL**. 2010. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

STROHER, A. P. **APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL**. 2014. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

TAVANGAR, T. *et al.* Toward real textile wastewater treatment: Membrane fouling control and effective fractionation of dyes/inorganic salts using a hybrid electrocoagulation – Nanofiltration process. **Separation and Purification Technology**, v. 216, p. 115–125, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.01.070.

TAWALBEH, M. *et al.* Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water. **Desalination**, v. 447, p. 182-202, 2018. DOI: 10.1016/j.desal.2018.07.029.

TESSARO, I. C.; JONSSON, G. Ultrafiltration membranes: the effect of compaction under pressure and the solute dependence. **Lat. Am. Appl. Res.**, v. 28, p. 229-233, 1998.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA LTDA. **Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G**. Valinhos, SP, 2005.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA LTDA. Disponível em: <<http://www.texpal.com.br/lavanderia.html>>. Acesso em: 17 abr. 2020.

The Business Research Company. **Synthetic Dyes and Pigments Global Market Opportunities and Strategies to 2022**. p. 299, 2019.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, De Gruyter, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TOLEDO, B. I. *et al.* **Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry.** Environmental Science Technology, v. 39, p. 6246–6250, 2005. DOI: 10.1021/es0481169.

TRAN, H. N. *et al.* Insight into Adsorption Mechanism of Cationic Dye onto Biosorbents Derived From Agricultural Wastes. **Chemical Engineering Communications**, p. 1020–1036, Jun. 2017. DOI: 10.1080/00986445.2017.1336090.

ULLAH, S. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous MOF UMCM-1 for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption; an experimental, isotherm modeling and thermodynamic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 294, Mar. 2020. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109844.

VAGHETTI, J. C. *et al.* Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Toxic Metals from Aqueous Solution. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 615-644, 2009. DOI: 10.1080/01496390802634331.

VALAPPIL, R. S.; GHASEM, N.; AL-MARZOUQI, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 103-129, Jun. 2021. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.03.030.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola.** 2007. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VAN DER BRUGGEN, B. *et al.* A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production. **Environmental Progress**, v. 22, p. 46–56, Apr. 2003. DOI: 10.1002/ep.670220116.

VENKATARAMAN, K. **The chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes.** Academic Press: New York, 1974.

VERWEIJ, H. Inorganic membranes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, p. 156-162, May. 2012. DOI: 10.1016/j.coche.2012.03.006.

WANG, Q. *et al.* The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution. **J. Hazard. Mater.**, v. 170, p. 690-698, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.011.

WANG, H.; WANG, S.; GAO, Y. Cetyl trimethyl ammonium bromide modified magnetic biochar from pine nut shells for efficient removal of acid chrome blue K. **Bioresource Technology**, v. 312, Sep. 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123564.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, p. 228-238, Mar. 1974. DOI: 10.1002/aic.690200204.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. **Environmental Science**, v. 29, p. 455-492, 1986. DOI: 10.1016/S0166-1116(08)70958-0.

WU, C. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 93-100, Jun. 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.083.

ZANONI, M. V.; CARNEIRO, P. A. CORANTES TÊXTEIS. *In*: ZANONI, M. V.; YAMANAKA, H. **CORANTES: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TOXICOLÓGICA, MÉTODOS DE DETECÇÃO E TRATAMENTO**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZHANG, X. *et al.* Plant extracts such as pine nut shell, peanut shell and jujube leaf improved the antioxidant ability and gas permeability of chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 1242-1250, Apr. 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.108.

ZHANG, Y. *et al.* Recent progress in theoretical and computational studies on the utilization of lignocellulosic materials. **Green Chemistry**, v. 21, p. 1-188, Jan. 2019. DOI: 10.1039/c8gc02059k.

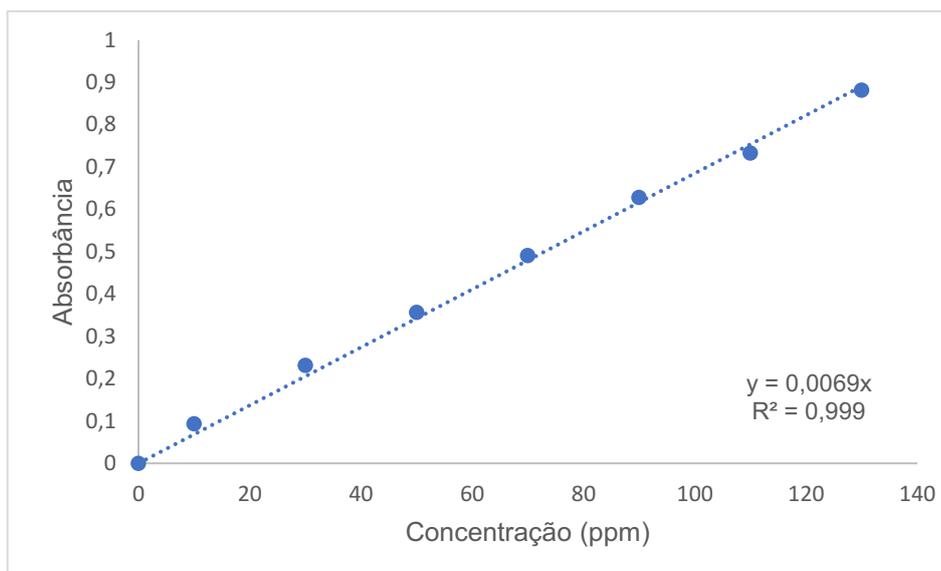
ZHANG, Z. *et al.* Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 122-128, Dec. 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.024.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2. ed. New York: V.C.H, 1991.

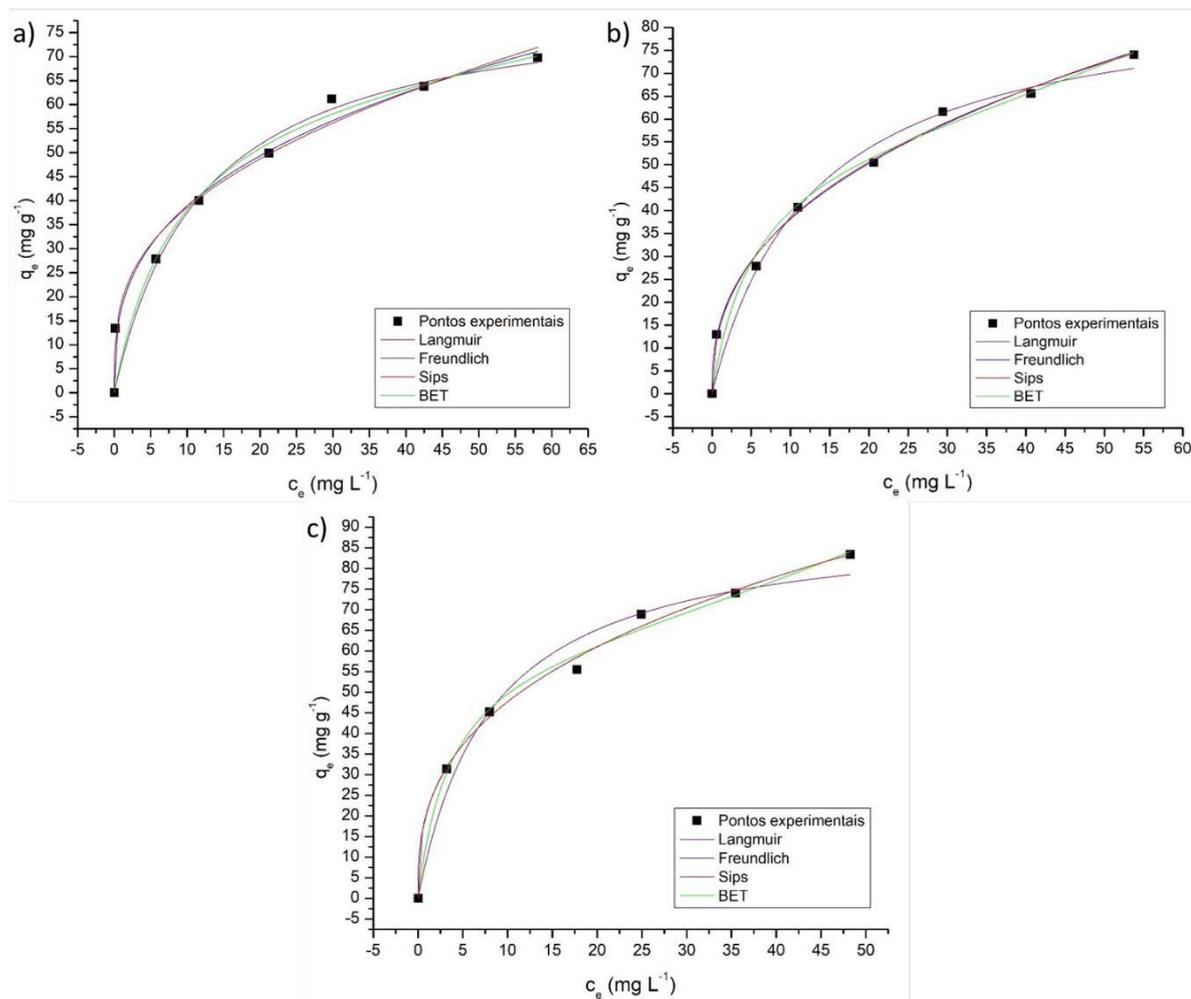
ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments**. 3. ed. Switzerland: V.C.H Publishers, 2003.

ZULARISAM, A. W.; ISMAIL, A. F.; SALIM, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. **Desalination**, v. 194, p. 211-231, Jun. 2006. DOI: 10.1016/j.desal.2005.10.030.

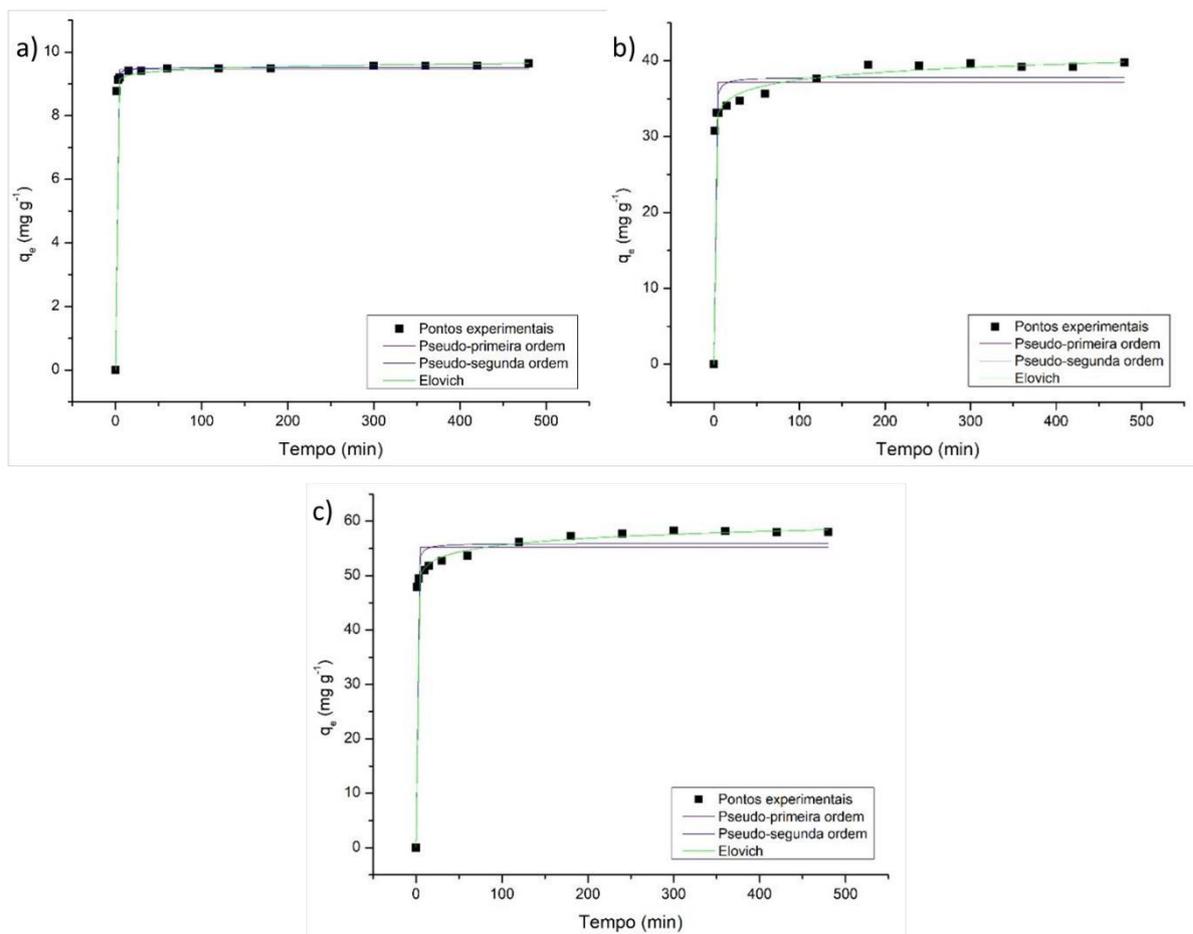
**APÊNDICE A – Curva de calibração para o corante reativo azul 5G, em pH 6**



**APÊNDICE B – Ajustes dos modelos de isothermas de equilíbrio e cinética de adsorção**

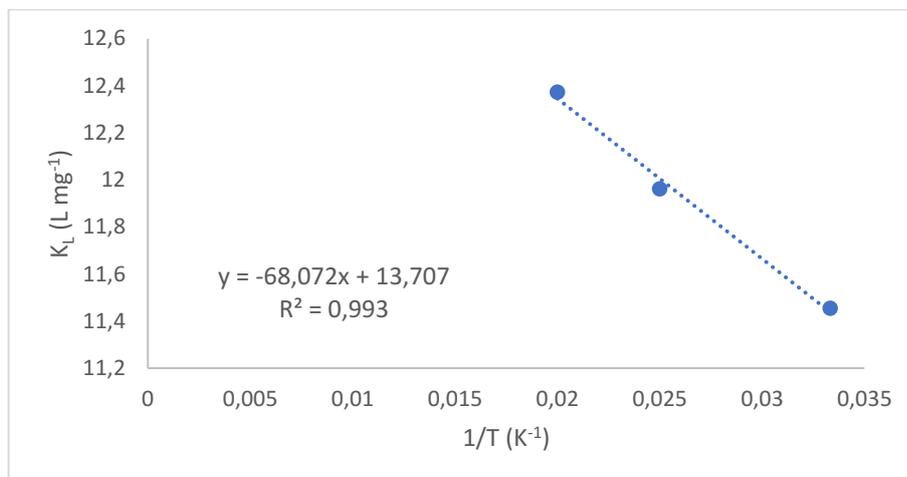


Ajustes dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e BET, nas temperaturas de a) 30°C, b) 40°C e c) 50°C.

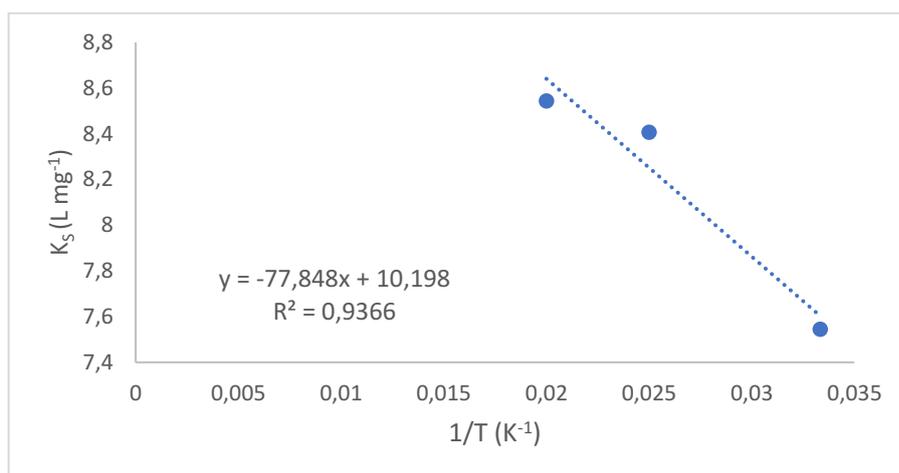


Ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich nas concentrações de a) 10 ppm, b) 50 ppm e c) 90 ppm.

**APÊNDICE C – Gráficos utilizados para a determinação dos parâmetros termodinâmicos**



Constante de equilíbrio de adsorção em monocamada da isoterma de BET ( $K_L$ ), em função da temperatura.



Constante de equilíbrio de adsorção em multicamada da isoterma de BET ( $K_S$ ), em função da temperatura.