

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CÂMPUS CAMPO MOURÃO  
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA AMBIENTAL  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

DANIEL SHUZO IKENO

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO USANDO PÓ  
DE SERRAGEM DO GÊNERO *Pinus sp.***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO  
2013

DANIEL SHUZO IKENO

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO USANDO PÓ  
DE SERRAGEM DO GÊNERO *Pinus sp.***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para graduação do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Coordenação de Ambiental – COEAM - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Campo Mourão – PR, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientadora: Prof. Dr. Flávia Vieira Silva Medeiros  
Co-orientadora: Prof. Dr. Karina Querne de Carvalho

CAMPO MOURÃO  
2013



## TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO USANDO PÓ DE  
SERRAGEM DO GÊNERO *Pinus sp.*

por

DANIEL SHUZO IKENO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 09 de setembro de 2013 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

\_\_\_\_\_  
Prof(a). Dr(a). FLÁVIA VIEIRA DA SILVA MEDEIROS

\_\_\_\_\_  
Prof(a). Dr(a). KARINA QUERNE DE CARVALHO

\_\_\_\_\_  
Prof(a). Dr(a). SÔNIA BARBOSA DE LIMA

\_\_\_\_\_  
Prof(a). Dr(a). MORGANA SUSZEK GONÇALVES

“O termo de aprovação assinado encontra-se na Coordenação de Engenharia Ambiental”

## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

À Deus e familiares pela oportunidade de participar do tão gratificante processo de produção científica, compartilhado com companheiros de jornada em evolução, contribuindo para amadurecimento e crescimento pessoal.

A Cecília Leiko Matsuzawa, Emilia Yuko Matsuzawa, Inesa Naomi Matsuzawa, Thaisa Yumi Noda e Yukiko Matsuzawa, que sem o apoio e incentivo na busca de iniciar a graduação foram fundamentais para o desenvolvimento e conclusão dos estudos.

À professora Doutora Karina Querne de Carvalho pela oportunidade cedida para o início da carreira de pesquisador, dando orientação, estímulo e pelo esforço pessoal imensurável dedicado.

As companheiras de iniciação científica Aldria Diana Belini, Andréia dos Santos Goffi, Layanne Lunardi, Lívia Fernanda Silva, Regiane Cristina Ferreira e Susy Oliveira de Andrade que colaboraram de forma enriquecedora no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a colaboração da professora Doutora Flávia Vieira Silva Medeiros e a professora Doutora Morgana Suszek Gonçalves pela atenção, orientação, colaboração e sugestões dadas durante todos os momentos deste trabalho.

A professora Doutora Sônia Barbosa de Lima pelo empréstimo de equipamentos e a engenheira química Aline Priscila da Silva Ribeiro do DEQ-UEM pelo auxílio na realização de análises.

Aos técnicos Marcelo Nunes de Jesús e Kássia Ayumi Sagawa do Amaral pelo apoio no desenvolvimento do projeto de iniciação científica; a UTFPR, campus campo Mourão por disponibilizar os recursos necessários para a realização do projeto.

À Fundação Araucária, SETI e Governo do Estado do Paraná pela concessão bolsa de iniciação científica.

“A mente que se abre a uma nova ideia,  
jamais voltará ao seu tamanho original”.

(Albert Einstein)

## RESUMO

IKENO, Daniel Shuzo. Remoção de azul de metileno por adsorção usando pó de serragem do gênero *Pinus* sp. 2013. 62 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Coordenação de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso do pó de serragem (PS) do gênero *Pinus* sp. como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno (AM) na concentração de 0,15 g/L, como alternativa para o carvão ativado granular (CAG). Ensaios em batelada foram conduzidos com variação de massa dos adsorventes PS e CAG (0,10 g, 0,25 g, 0,5 g, 0,75 g e 1,0 g), temperatura (30 °C, 40 °C e 50 °C) e pH do efluente (5,5; 6,5; 7,5 e 8,5). Os mesmos ensaios foram realizados com pó de serragem tratado com formaldeído a 1% (PSF) e ácido sulfúrico a 1% (PSAS). Com os resultados experimentais foram realizados ajustes com modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem. A isoterma experimental foi obtida a partir da classificação de Giles. Foi realizada a caracterização físico-química do PS e do CAG de: pH (ASTM D 3838-80/1999), densidade aparente (NBR 12076/1991), número de iodo (NBR 12073/1991), teor de umidade (ASTM D 2867-04), teor de cinzas (ASTM D 2866-94/1999), material volátil (ASTM D 5832-98/2003), área superficial pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller), volume e tamanho dos poros pelo método BJH (Barrett, Joyner-Halenda). Ensaios em batelada foram conduzidos de acordo com Lin (1993) para SP, Kannan e Sundaram (2001) para CGA, Garg et al. (2004) para PSF e Tumlos et al. (2011) para PSAS. Os resultados indicaram: caráter ácido para PS (pH  $4,1 \pm 0,06$ ) e CAG (pH  $6,24 \pm 0,10$ ); número de iodo superior ao mínimo recomendado pela ABNT de 600 mg/g para PS ( $660 \pm 0,85$  mg/g) e CAG ( $650 \pm 3,06$  mg/g); área superficial classificada como microporo para PS e mesoporo para CAG. Nos ensaios em batelada, os resultados indicaram: melhor massa de 1,00 g com 81,6% (30 °C), 81,8% (40 °C) e 79,9 % (50 °C) para PS de remoção de AM; melhor pH em 7,5. Os resultados dos ensaios do PSF, PSAS e CAG indicaram que o PSF apresentou eficiências de 81,92 % (40 °C) e 89,75 % (50 °C) e os ensaios com o CAG com 58,34 % (30 °C), 64,59 % (40 °C) e 64,44 % (50 °C) na remoção do corante AM. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor descreveu a adsorção a 50 °C ( $R^2 = 0,999$ ). As isotermas foram classificadas como Langmuir (subgrupo 1) para PS e Sigmóide (subgrupo 3) para CAG, com adsorção em monocamada homogênea e de afinidade com o AM para PS; e preenchimento da segunda camada e com soluto adsorvido em conjuntos para CAG. Foi possível concluir que o pó de serragem, do gênero *Pinus* sp., é eficiente na remoção de cor de solução aquosa contendo azul de metileno pelo processo de adsorção.

**Palavras-chave:** Característica Físico-Química. Carvão Ativado Granular. Corante. Cinética de Adsorção. Isoterma de Adsorção.

## ABSTRACT

IKENO, Daniel Shuzo. Removal of methylene blue by adsorption using sawdust of *Pinus* sp. 2013. 62 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Coordenação de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

This work sought to evaluate the use of sawdust powder (SP) *Pinus* sp. genus as adsorbent material on the removal of methylene blue (MB) in the concentration of 0.15 g/L, as an alternative for granular activated carbon (GAC). Batch assays were carried out varying adsorbent SP and GAC masses (0.10 g, 0.25 g, 0.5 g, 0.75 g and 1.0 g), temperature (30 °C, 40 °C and 50 °C) and effluent pH (5.5; 6.5; 7.5 and 8.5). The same assays were conducted with the sawdust powder treated with 1% formaldehyde (SPF) and 1% sulphuric acid (SPSA). Fitting of the experimental data was done with pseudo-first order model of Lagergren and pseudo-second order. The isotherm was obtained from Giles classification. Physical-chemical characterization of SP and GAC were carried out of: pH (ASTM D 3838-80/1999), apparent density (NBR 12076/1991), iodine number (NBR 12073/1991), moisture content (ASTM D 2867-04), ash content (ASTM D 2866-94/1999), volatile material (ASTM D 5832-98/2003), superficial area by BET method (Brunauer, Emmett, Teller), volume and size pores by BJH method (Barrett, Joyner-Halenda). Batch assays were conducted according to Lin (1993) to SP, Kannan e Sundaram (2001) to GAC, Garg et al. (2004) to SPS and Tumlos et al. (2011) to SPSA. Results indicated: acid character to SP (pH 4.1±0.06) and GAC (pH 6.24±0.10); iodine number higher than the minimum value recommended of 600 mg/g by ABNT to SP (660±0.85 mg/g) and GAC (650±3.06 mg/g); superficial area classified as micropore to SP and mesopore to GAC. Results of the batch assays indicated: optimum mass of 1.00 g with 81.6% (30 °C), 81.8% (40 °C) and 79.9 % (50 °C) to SP of MB removal; optimum pH of 7.5. Results of assays with SPF, SPSA and GAC indicated that SPF presented efficiencies of 81.92% (40 °C) and 89.75 % (50°C) and with GAC with 58.34 % (30 °C), 64.59 % (40 °C) and 64.44 % (50 °C) in the removal of MB dye. Pseudo-second order kinetics model better described adsorption at 50 °C ( $R^2 = 0.999$ ). Isotherms were classified as Langmuir (subgroup 1) to SP and Sigmoid (subgroup 3) to GAC, with adsorption in homogeneous monolayer and with affinity of MB to SP; and filling of the second layer and with the solute adsorbed into sets to GAC. It was possible to conclude that *Pinus* sp., genus, sawdust powder is efficient in the removal of color from aqueous solution containing methylene blue by adsorption process.

**Keywords:** Physical-Chemical Characterization. Granular Activated Carbon. Dye. Kinetics Adsorption. Isotherm Adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO PRODUTIVO DE UMA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	14
FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE AZUL DE METILENO. ....	16
FIGURA 3 - PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	16
FIGURA 4 – FORMAS COMUNS DE UMA ISOTERMA DE ADSORÇÃO .....	25
FIGURA 5 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE GILES.....	26
FIGURA 6 – VARREDURA REALIZADA COM O CORANTE AZUL DE METILENO NO ESPECTROFOTÔMETRO HACH UV-VIS, MODELO DR 5000 .....	37
FIGURA 7 – REMOÇÃO DE AM PELO TEMPO NOS ENSAIOS COM MASSAS DE PS A 30 °C (A), 40 °C (B) E 50 °C (C). ....	42
FIGURA 8 – REMOÇÃO MÉDIA DO CORANTE AM EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA. ....	44
FIGURA 9 – REMOÇÃO MÉDIA DO CORANTE AM EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA POR CAG. ....	45
FIGURA 10 – REMOÇÃO DO CORANTE AM PELO TEMPO NOS ENSAIOS COM VARIAÇÃO DE pH DO EFLUENTE COM PS A 50 °C.....	46
FIGURA 11 – REMOÇÃO DE CORANTE AM PELO TEMPO, COM ENSAIO DE VÁRIOS TIPOS DE TRATAMENTO DO PÓ DE SERRAGEM A 30 °C (A), 40 °C (B) E 50 °C (C).....	48
FIGURA 12 – ESTUDO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DE LAGERGREN COM OS RESULTADOS DAS VARIAÇÕES DE TEMPERATURA EM 30 °C, 40 °C E 50 °C (A) E OS RESULTADOS DA PSEUDO-SEGUNDA ORDEM COM A VARIAÇÃO DE TEMPERATURA EM 30 °C (B), 40 °C (C) E 50 °C (D) .....	50
FIGURA 13 – ISOTERMA EXPERIMENTAL PS (A) E CAG (B).....	52



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – RESULTADOS DE ESTUDOS COM MATERIAIS LENHOSOS REMOÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS..	19
TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DE EXPERIMENTOS COMO ADSORVENTES.....	22
TABELA 3 – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE SERRAGEM (PS) E DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG)..	39
TABELA 4 – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DE PS E CAG OBTIDOS PELO PROGRAMA NOVA 1200 .....	41
TABELA 5 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE RESÍDUOS NOS EFLUENTES COM VÁRIOS TIPOS DE ADSORVENTES ORGÂNICOS .....	49
TABELA 6 – PARÂMETROS CINÉTICOS SEGUNDO O MODELO DE PSEUDO- PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA REMOÇÃO DE AM COM PS .....	51

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\rho$	Densidade aparente (g/mL ou g/cm <sup>3</sup> );
$m_1$	Massa da proveta (g);
$m_2$	Massa do adsorbente somada a massa da proveta (g);
V	Volume determinado após a compactação do material (ml ou cm <sup>3</sup> );
X/M	Número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg/g);
A	Normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693 (N);
$V_a$	Volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);
$\rho$	Massa da amostra de material adsorvente pulverizado (g);
$N_1$	Normalidade do filtrado residual (N);
$N_2$	Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução (N);
$V_a$	Volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);
TU	Teor de umidade (%);
B	Massa do recipiente (g);
C	Massa do recipiente com a amostra original (g);
D	Massa do recipiente com a amostra seca (g);
TC	Teor de cinzas (%);
mrs	Massa restante de sólidos após a mufla (g);
mis	Massa inicial de sólidos (g);
PP	Perda de peso (%);
B	Massa do cadinho (g);
C	Massa do cadinho com a amostra (g);
D	Massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g);
VM	Material volátil contida na amostra (%);
E	Perda de peso (%);
F	Umidade (%);
$q_e$	Capacidade de adsorção (mg/g);
$q_t$	Equilíbrio em tempo qualquer t (min);
$k_1$	Constante cinética de pseudo-primeira ordem de adsorção (1/min);
$k_2$	Constante cinética de pseudo-segunda ordem de adsorção (1/min);
q	Quantidade de adsorvato por unidade de massa (g/mg.min);
$C_0$	Concentração inicial do adsorvato (g/L);
$C_e$	Concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (g/L);
V	Volume (L);
m	Massa do material adsorvente (g);

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	133
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	133
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>144</b>
3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	144
3.2 AZUL DE METILENO.....	166
3.3 FORMAS DE TRATAMENTO.....	177
3.4 PÓ DE SERRAGEM.....	199
3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS ADSORVENTES .....	20
3.5.1 Determinação Do pH.....	21
3.5.2 Densidade Aparente.....	211
3.5.3 Número De Iodo .....	211
3.5.4 Teor De Umidade .....	222
3.5.5 Teor De Cinzas .....	222
3.5.6 Teor De Material Volátil .....	222
3.5.7 Área Superficial, Volume E Tamanho Dos Poros.....	233
3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	233
3.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO .....	255
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>299</b>
4.1 PÓ DE SERRAGEM (PS).....	299
4.2 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL (CAG) .....	299
4.3 PÓ DE SERRAGEM TRATADO COM FORMALDEÍDO (PSF) .....	30
4.4 PÓ DE SERRAGEM TRATADO COM ÁCIDO SULFÚRICO (PSAS).....	30
4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PS E DO CAG .....	31
4.5.1 Determinação Do pH.....	31
4.5.2 Densidade Aparente.....	32
4.5.3 Número De Iodo .....	323
4.5.4 Teor De Umidade .....	344
4.5.5 Teor De Cinzas .....	35
4.5.6 Teor De Material Volátil .....	356
4.5.7 Área Superficial, Volume E Tamanho Dos Poros.....	377
4.6 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO .....	377
4.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	388
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO PÓ DE SERRAGEM E DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR .....	40
5.2 VARIAÇÃO DA MASSA DE PÓ DE SERRAGEM.....	433
5.3 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	444
5.4 VARIAÇÃO DO pH .....	477
5.5 CONDIÇÕES ÓTIMAS DO PS E CARACTERÍSTICAS DO CAG.....	488
5.6 TRATAMENTO QUÍMICO DO PÓ DE SERRAGEM .....	488
5.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	509
5.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO .....	52
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>544</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>566</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O tingimento é um dos principais processos para o sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronização e beleza da cor, o mercado exige características básicas em seu produto de consumo, tais como elevado grau de fixação em relação à luz e resistência do material, em todas as etapas do uso. Para isso, a coloração deve apresentar resistência quanto aos agentes desencadeadores do desbotamento e ser ainda economicamente viável (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A indústria têxtil utiliza de 275 a 365 L de corante para tingir 1 kg de tecido na etapa do tingimento segundo Tomaz (2000). Como resultado deste processamento, é gerada água residuária colorida, resultando como principal contaminante identificado na água e sua presença é altamente visível e indesejável (CRINI, 2005). É estimado que anualmente sejam produzidos  $10^9$  kg de corantes para emprego na indústria têxtil, o que gera efluente com potencial de degradação do ambiente (SANTOS, 2005).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: montagem, fixação e tratamento final (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996). A fixação do corante na fibra é feita através de reações químicas, da simples solubilização do corante que ocorre em diferentes etapas, durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve uma etapa final de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI; ZANONI, 2000). Com isso, há necessidade do tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis para atendimento dos limites estabelecidos na resolução nº 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011).

Guaratini e Zanoni (2000) destacam que corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, e uma vez lançados nos corpos hídricos receptores não são degradados por micro-organismos, que não possuem enzimas específicas para sintetizar este tipo de composto. Assim, a necessidade de realizar processo viável, eficiente e de menor custo mostra-se essencial para remoção destes compostos.

Os processos convencionais de tratamento de efluentes têxteis contemplam coagulação-floculação-decantação, eficientes na remoção de materiais particulados e em suspensão coloidal (FREIRE; FREITAS, 2010).

Para remoção de cor, comumente é utilizado carvão ativado no tratamento secundário de efluentes têxteis que realizam tingimento ou lavagem de tecidos.

Entretanto, como a superfície do carvão ativado é positiva pode haver limitações na adsorção dos corantes de caráter catiônico, como exemplo o azul de metileno (POGGERE, 2011). Conseqüentemente há possibilidade de aplicar corantes catiônicos com superfície de carga negativa na remoção (CRINI, 2005).

Estudos sobre o uso de adsorção com resíduos de processos agro-industriais na remoção de poluentes de corantes de efluentes têxteis têm sido desenvolvidos devido ao baixo custo dos materiais de adsorção e sua disponibilidade em relação ao uso comercial do carvão ativado.

Como exemplos deste tipo de aplicação podem ser citados trabalhos com conchas, casca de arroz, resíduo de café, resíduo de amendoim, casca de diferentes tipos de resíduos agrícolas como serragem de madeira rosa da Índia (GARG et al., 2004), banana e laranja (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010), casca de coco (TUMLOS et al., 2011), dentre outros.

Dentro deste contexto, no presente trabalho de conclusão de curso foi avaliada a eficiência do pó de serragem do gênero *Pinus sp.* como material adsorvente em substituição ao carvão ativado para remoção de cor de efluente têxtil sintético contendo azul de metileno.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a utilização de pó de serragem, do gênero *Pinus* sp., para remoção de cor de efluente têxtil pelo processo de adsorção.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral, foram realizados os seguintes objetivos específicos:

- Determinar características físico-químicas dos materiais adsorventes pó de serragem e carvão ativado granular;
- Analisar os fatores intervenientes na adsorção do azul de metileno: massa do material adsorvente, temperatura e pH;
- Obter as condições ótimas de massa, temperatura e pH para adsorção com pó de serragem;
- Avaliar a capacidade de adsorção do pó de serragem *in natura* e submetido à tratamento químico com formaldeído a 1% e com formaldeído, ácido sulfúrico e bicarbonato de sódio a 1%;
- Comparar os resultados obtidos com os ensaios realizados com ensaios realizados com carvão ativado granular;
- Investigar a velocidade de adsorção do pó de serragem com variação das temperaturas por meio de ajuste de modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren e;
- Determinar a isoterma experimental e encontrar qual a melhor descreve o processo de adsorção.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

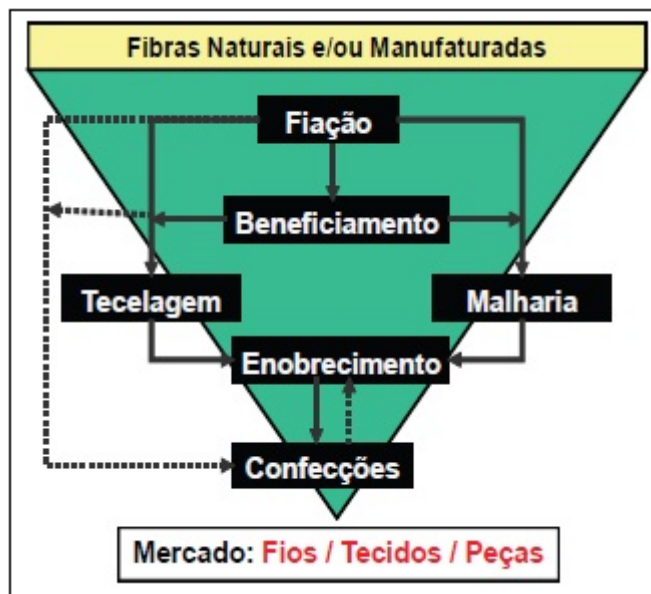
#### 3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil deu início à industrialização do Brasil na década de 30. Atualmente neste setor, é gerado faturamento equivalente a 4,4% do PIB do Brasil, segundo a ITMF (*International Textile Manufacturers Federation*), representando valor agregado estimado em R\$ 48,4 bilhões de reais, empregando cerca de 1,9% da população (1,5 milhões de pessoas), sendo de 4.370 apenas no mês de setembro de 2012 (PORTAL BRASIL, 2012). No cenário mundial, o país encontra-se em 6º lugar na produção de fios, filamentos e tecidos planos, em 2º lugar na produção de tecidos de malha e em 5º lugar na produção de confeccionados (PORTAL BRASIL, 2002).

O crescimento deste setor no estado é fundamentado pela abertura da economia e o Plano Real tiveram interferência na cadeia têxtil no Brasil, quando concentraram as produções nas indústrias e suprimindo as facções, firmas menores e defasadas tecnologicamente. O investimento na indústria auxiliou seu êxito pela relação capital-produto (GORINI, 2000).

Segundo dados do Arranjo Produtivo Local (APL, 2006), órgão governamental instituído no estado do Paraná, há 4.647 empresas, sendo o segundo setor que mais emprega no estado com 67.426 trabalhadores, com faturamento de R\$ 3,5 bilhões no ano de 2004.

A cadeia do processo produtivo de uma indústria têxtil é apresentada no fluxograma da Figura 1 (SINDTÊXTIL, 2009).



**Figura 1 – Fluxograma do processo produtivo de uma indústria têxtil.**

Fonte: adaptado de Sindtêxtil (2009).

No início do processamento, as fibras têxteis são recolhidas dos fornecedores e o produto é destinado à fiação para obtenção dos fios, para depois ser enviada para beneficiamento ou tecelagem. No beneficiamento, o fio pode ser preparado para seu uso final ou não. A tecelagem e a malharia são fases de elaboração do tecido plano, o enobrecimento é a preparação para o tingimento e outros processos, e por fim a confecção possui vários setores onde pode ser encaminhada, pela diversidade de tecnologia aplicada no produto, seja costura, montagem da peça, bordado, entre outras utilização da peça (SINDTÊXTIL, 2009).

As etapas previamente citadas são tomadas como padrão para as indústrias deste ramo, seja de pequeno ou grande porte, embora a diferença de tecnologia utilizada por elas, outro fator que as tornam comum é o grande consumo de água, mais o baixo aproveitamento de seus insumos, como corante, detergente e amaciante, tornando esse setor responsável por grandes volumes de resíduos (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2002).

O efluente gerado durante a fase de beneficiamento, principal processo responsável pela poluição, possui as características (STRÖHER, 2010):

- Sólidos sedimentáveis, que depende da forma do beneficiamento aplicado, seu valor estima-se abaixo de 50 mL/L;



- Hidrocarbonetos, provenientes da engomagem dos fios e/ou acabamentos;
- Compostos orgânicos halogenados, compondo vários tipos de substâncias como hidrocarbonetos clorados, polímeros, fenóis clorados (tóxicos), dentre outras, são derivados do alvejamento, tingimento de fibras e corantes reativos (contendo cloro);
- Detergentes e agentes tensoativos, utilizados na lavagem, emulsificadores, agentes humidificantes, adentes de correção no tingimento e agentes para aumentar a lisura e maciez do tecido, muitos não biodegradáveis;
- pH, temperatura e cor são fatores de influência direta na qualidade do efluente; o pH varia de acordo com o tecido beneficiado; a temperatura em média atinge valores superiores a 40 °C e a cor possui interferência direta quando o efluente é despejado de forma inadequada no ambiente.

### 3.2 AZUL DE METILENO

Os corantes sintéticos são os poluentes mais comuns nos efluentes têxteis, sendo gerada cerca de 0,7 ton por ano no mundo. Segundo classificação da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQ, 2011), os nomes comerciais dos corantes são utilizados com mais frequência do que a nomenclatura química, pois esses pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos, e alguns podem não possuir estrutura química definida. Entretanto algumas características podem ser levantadas pela literatura como sua classificação, podendo ser catiônicos (corantes básicos), aniônicos (ácidos, corantes reativos) e não iônicos (corantes dispersos) (KAYRANLI, 2011).

O corante azul de metileno (Figura 2) é básico, orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool (LIMA et al., 2007), capaz de produzir cátions coloridos em solução, e conhecido como corante catiônico (GUARATINI; ZANONI, 2000), sendo altamente reativo e capaz de reagir com quase qualquer substrato (POGGERE et al., 2011), ou seja, dá opções de estudo de adsorção com diversos materiais.

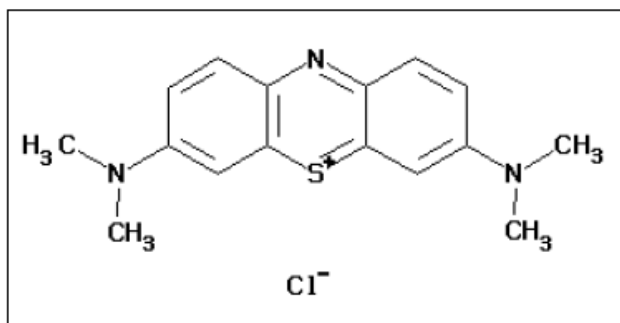


Figura 2 - Estrutura molecular do corante azul de metileno.

Fonte: Adaptado de Merk Millipore (2011).

O emprego do azul de metileno, segundo Fabrício et al. (2009), é comum no processamento de poliésteres e nylons nas indústrias têxteis. Assim, os despejos gerados, são tóxicos à biota aquática, diminuem a concentração de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características dos cursos de água (OLIVEIRA, 2006).

### 3.3 FORMAS DE TRATAMENTO

Na Figura 3 é apresentado um resumo dos processos de tratamento, dos tipos de processos e das operações unitárias existentes em estações de tratamento de efluentes têxteis.

Tratamento	Tipo de processo	Operação Unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação/sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação/Sedimentação
Secundário	Biológico	Lodos ativados Filtros biológicos Lagoas de estabilização
	Físico/Químico	Carvão Ativado
Terciário	Químico	Coagulação/Precipitação Ozonização Cloração
	Físico	Clarificação (carvão ativado) Ultrafiltração
Avançado	Físico	Osiose reversa Evaporação

Figura 3 - Processos de tratamento de efluentes têxteis.

Fonte: Adaptado de Peres e Abrahão (1998).

Beltrame (2010) resume que os tratamentos podem ser divididos em: primário e secundário - que objetivam remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e nutrientes; terciário - que contempla processos físicos e químicos, tendo comumente o emprego do carvão ativado, em que é aplicada a técnica de adsorção para remoção de produtos não-polares e catiônicos; e avançado - que envolve tecnologias mais avançadas com maior custo para sua utilização. O autor destaca que a escolha desses processos depende da característica do efluente, qualidade final requerida, disponibilidade da área para implantação da estação de tratamento de efluente e tecnologia adequada.

O termo adsorção refere-se ao acúmulo de substâncias na interface entre as fases, sólida e líquida, ou sólida e gasosa. A substância acumulada na interface é chamada adsorbato e o sólido é chamado de adsorbente (MANTELL, 1951).

Esse tipo de reação ocorre através da superfície dos sólidos, onde há forças desequilibradas de atração que são responsáveis pela adsorção. Nos casos em que a adsorção é devido a forças fracas de van der Waals, é chamada de adsorção física. Por outro lado, pode existir uma ligação química entre a molécula de adsorbente e o adsorvido e a adsorção é denominada de quimissorção (DABROWSKI, 2001; MARTINEZ; MIGUEL, 1990).

As principais técnicas disponíveis para descoloração de efluentes têxteis envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica e biodegradação (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os tratamentos simples, sem combinação, não conseguem tratar o efluente por completo, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Na prática, a combinação de diferentes métodos é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de maneira mais econômica e eficiente (CRINI, 2005).

Como exemplos da aplicação da adsorção como processo de tratamento de efluentes têxteis com material adsorbente de baixo custo em substituição ao carvão ativado granular, é possível citar Kannan e Sundaram (2001) que obtiveram sucesso com o Carvão Ativado Preparado com Autóctone (*Indigenously Prepared Activated Carbon - IPACs*) para adsorção do corante azul de metileno.

Garg et al. (2004) enfatizaram a eficiência do ensaio em batelada para controlar os fatores intervenientes nos experimentos utilizando a serragem de *Indian Rosewood (Dalbergia sisso)*; Crini (2005) destacou os benefícios que materiais não convencionais possuem com potencial uso nas indústrias, desde que sejam em soluções aquosas,

realizando testes em escala real para compreender os mecanismos de adsorção por meio de cinética e isoterma.

Bhatnagar e Sillanpää (2010) salientaram a importância da seleção do material como função chave e os fatores intervenientes pH, temperatura e tempo de contato; Tumlos et al. (2011) relataram o uso do pó de serragem de coco com tratamento a vácuo e secagem a plasma, com a função de aumentar a porosidade do material e através das isotermas notaram melhor rendimento da adsorção. Com as informações levantadas, motivaram o uso do pó de serragem do gênero de *Pinus* sp., a variação das condições dos ensaios, o estudo cinético e isotermas.

### 3.4 PÓ DE SERRAGEM

A aplicação da madeira do gênero *Pinus* sp. se destina a várias finalidades, o tem contribuído com o aumento do seu cultivo a cada ano. A renda dos produtores florestais foi de US\$ 1.300.886,12 em 2005, resultante desse aumento em 133%, no período de 1997 a 2005 (ANDRETTA, 2007).

A cultura do *Pinus* sp. é normatizada seu plantio de acordo com a portaria IAP N° 096, de 22 de Maio de 2007 (PARANÁ, 2007). De acordo com Solda (2007), aproximadamente 40% das madeiras plantadas são exportadas e gerados cerca de 300 mil empregos no setor.

Com o aumento do uso da madeira do gênero *Pinus* sp. no estado do Paraná, consequentemente há aumento do resíduo, pó de serragem, que é um material sem valor comercial, sendo geralmente destinado à produção de cama de aves, assim, a oportunidade do seu emprego em outros setores agro-industriais, como material adsorvente de efluentes que contém corantes, uma vez que este tipo de material indica processo passivo, independente de energia e a biomassa pode aderir cargas externas (ZOUBOULIS et al. 2003), além do fato da biossorção ocorre devido a presença de diversos grupos funcionais, como a celulose, polioses, proteínas e lignina (RODRIGUES et al., 2005) componentes encontrados por Souza (1994) e Moraes, Nascimento e Melo (2005) e em análises com materiais do gênero *Pinus* sp.

Resultados de estudos utilizando materiais lenhosos, como a serragem carbonizada de bambu (KANNAN; SUNDARAM, 2001), *Dalbergia sisso* (GARG et al.,

2003; GARG et al., 2004), *Propopis cineraria* (GARG et al., 2004) e serragem de madeira (ANTUNES, et al. 2010) no tratamento de efluentes têxteis por adsorção são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Resultados de estudos com materiais lenhosos remoção de corantes em soluções aquosas.**

Adsorvente	Adsorbato	Concentração do Adsorbato (mg/L)	% de Remoção	Referência
Serragem Carbonizada de Bambu	Azul de metileno	200	93,1	Kannan et al., 2001
<i>Dalbergia sisso</i> (SDC)	Verde de Malachite	200	96,8	Garg et al., 2003
<i>Dalbergia sisso</i> (SD)	Verde de Malachite	200	52,2	Garg et al., 2003
<i>Dalbergia sisso</i> (SDC)	Azul de metileno	250	82,2	Garg et al., 2004
<i>Dalbergia sisso</i> (SD)	Azul de metileno	250	73,6	Garg et al., 2004
<i>Propopis cineraria</i> (PCSD)	Verde de Malachite	200	90,5	Garg et al., 2004
<i>Propopis cineraria</i> (PSDC)	Verde de Malachite	200	56,7	Garg et al., 2004
Serragem de Madeira	Direct Green 26	500	78,8	Antunes et al., 2010

Os autores concluíram que o uso destes materiais lenhosos comuns, de menor custo e de fácil acesso em seus respectivos países é uma ótima alternativa para material adsorvente de corantes em soluções aquosas.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS ADSORVENTES

É de interesse compreender a natureza do material adsorvente, pois seus atributos podem interferir nos ensaios, e conseqüentemente, comprometer o andamento do trabalho (LOUREIRO, 2012)

As propriedades físico-químicas mais determinadas nestes materiais são pH, densidade aparente, número de iodo, teor de umidade, teor de cinzas, teor de material volátil, área superficial, volume e tamanho dos poros.

### 3.5.1 DETERMINAÇÃO DO pH

A característica do material investigado depende de sua preparação, se tornando ácida, básica ou neutra e grupos químicos identificados em sua superfície (JAGUARIBE et al., 2005). A determinação do pH é importante, podendo ela alterar o processo de adsorção devido a interações eletrostáticas com a solução (PIZA, 2008).

A determinação do pH pode ser feita através de procedimentos descritos pela *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais) descrito pela ASTM D 3838-80 (1999).

### 3.5.2 DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente ( $\text{g/m}^3$ ) é indicada pela relação entre a massa do material utilizado e o volume como unidade da amostra, sendo que no cálculo não é considerado o volume total dos poros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991).

A determinação da densidade aparente pode ser feita através de procedimentos descritos na ABNT NBR 12076:1991.

### 3.5.3 NÚMERO DE IODO

O número de iodo ( $\text{mg/g}$ ) indica o número de poros encontrados no material, mas não é uma medição proporcional da capacidade do material em adsorver outros componentes.

A determinação definida pela ABNT NBR 12073:1991 prediz o limite mínimo de número de iodo para carvão ativado utilizado em estações de tratamento de águas de 600  $\text{mg/g}$  e seu ensaio conduzido a concentrações de iodo total no equilíbrio de 0,02  $\text{mol/L}$  (ABNT, 1991).

#### 3.5.4 TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade (%) indica a porosidade do material com relação ao seu peso líquido. O total de água presente nas amostras é a combinação entre umidade superficial e a inerente ao produto. A presença de água ocorre em todas etapas que passa o material, desde sua fabricação, transporte até seu armazenamento (PIZA, 2008; LOUREIRO, 2012).

A determinação do teor de umidade pode ser realizada pelos procedimentos descritos na norma ASTM D 2867-04.

#### 3.5.5 TEOR DE CINZAS

As cinzas são impurezas incorporada à massa do material e sua origem deve-se a combinação de materiais orgânicos e impurezas. O levantamento do teor de cinzas (%) é importante, pois dependendo do solvente utilizado, pode ocorrer interação com a solução ou até alterando o pH dos experimentos (PIZA, 2008).

A determinação do teor de cinzas pode ser realizada através de procedimentos descritos na norma ASTM D 2866-94 (1999).

#### 3.5.6 TEOR DE MATERIAL VOLÁTIL

O teor de material volátil (%) é derivado da combinação de carbono com outros átomos que possibilita a formação de gases. A área superficial do material e sua distribuição de poros possuem relação direta com sua volatilização, sendo que valores maiores indicam baixa área superficial (GONTIJO, 1996).

A determinação do teor de material volátil pode ser realizada através de procedimentos descritos na norma ASTM D 5832-98 (2003).

### 3.5.7 ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E TAMANHO DOS POROS

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético dos materiais utilizados, assim determinando a área superficial, volume e tamanho dos poros (MURANAKA, 2010). As informações levantadas podem ser classificadas de acordo com Dubinin (1988), adotada atualmente pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Tabela 2).

**Tabela 2 – Classificação dos poros de experimentos como adsorventes.**

Classificação	Diâmetro médio dos poros (nm)
Microporos	< 2
Mesoporos	2 - 50
Macroporos	> 50

Fonte: adaptado de DUBININ (1988).

Cada tipo de poro citado desempenha um fenômeno de adsorção singular. Os microporos realizam praticamente toda adsorção, enquanto o mesoporo e macroporo constituem as vias de passagem através dos microporos. Dentro do material, ocorre o macro transporte, sendo o movimento do material orgânico através do sistema macroporo; o micro transporte corresponde ao movimento das partículas no sistema micro e mesoporoso; e a sorção, é quando o material adere-se na superfície meso ou microporosa (MURANAKA, 2010).

### 3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os estudos da cinética verificam a velocidade do processo de adsorção do sorvato no solvente e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Há ocorrência de dois métodos para analisar os dados obtidos, o integral, mais utilizado e de uso simples; e o diferencial, que estabelece um mecanismo de reação hipotético. Ao compreender esses



fatores e ampliar o estudo, torna-se possível a aplicação desta técnica em larga escala para tratamento de efluentes industriais, seja na remoção de cor ou metais pesados (PINO, 2005).

No modelo integral é investigada a velocidade da reação, integrando e comparando os valores teóricos e experimentais da constante e do tempo. Neste contexto, encontra-se o teste para reação de ordem zero, quando a velocidade de conversão não depende da concentração do solvente, sendo as mais altas em certos intervalos de concentração.

O teste para reação de primeira ordem avalia a velocidade da reação com apenas um reagente em primeira ordem; o teste para reação de segunda ordem é semelhante ao de primeira ordem, mas investiga apenas as reações de segunda ordem. Há também o modelo de pseudo-primeira de Lagergren e pseudo-segunda ordem (LEVENSPIEL, 1999).

O modelo adotado de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898), foi escolhida ao fato dos experimentos serem de rápida adsorção. Foi desenvolvido e muito utilizado em sistemas de sorção de um soluto em uma solução líquida (sólido-líquido) (AKSU, 2001), podendo ser expresso na Equação 1.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2,303} t \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

$q_e$  e  $q_t$  = capacidade de adsorção (mg/g) no equilíbrio em um tempo qualquer  $t$  (min);

$k$  = constante cinética de pseudo-primeira ordem de adsorção (1/min).

A formação da linha no gráfico  $\log(q-q_t)$  pelo  $t$ , torna apta a aplicação deste modelo cinético, para tornar possível é necessário conhecer a incógnita  $q$ , mas em alguns estudos isto se torna impossível devido a lentidão do processo de adsorção e a quantidade adsorvida ser menor da concentração do sorvente. Este modelo não se ajusta a toda faixa de tempo e geralmente, é aplicado para os 20 a 30 min iniciais do processo de biossorção (AKSU, 2001).

O modelo comparativo da cinética, pseudo-segunda ordem, baseia-se na análise da capacidade de adsorção na fase do sólido (AKSU, 2001), podendo ser expresso na Equação 2.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

$q_e$ ,  $q_t$  e  $t$  = possuem o mesmo significado da expressão de pseudo-primeira ordem;

$k$  = constante cinética de pseudo-segunda ordem de adsorção (g/mg.min).

O resultado cinético encontrado possui valor relevante a aplicações tecnológicas, como sua velocidade de reação e tempo de residência (PINO, 2005).

### 3.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

O conceito fundamental da adsorção é nomeado como isoterma de adsorção. É a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a pressão ou a concentração na fase fluida em massa a temperatura constante. A isoterma de adsorção é a principal fonte de informação sobre o processo de adsorção (DABROWSKI, 2001).

Volesky (1990), diz que através do balanço da massa do sistema de sorção, é possível quantificar o resíduo adsorvido pelo material adsorvente. O processo para mensurar a adsorção das isotermas é conduzida através do contato da solução com o material, assim, ao término, basta averiguar a concentração de equilíbrio no efluente ( $C_e$ ) e a quantidade adsorvida ( $q$ ) (PERRY, 1998).

A quantificação de adsorvato por unidade de massa de material adsorvida ( $q$ ), obtida em sistemas de batelada é calculada pela Equação 3.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

$q$  = quantidade de adsorvato por unidade de massa (g/kg);

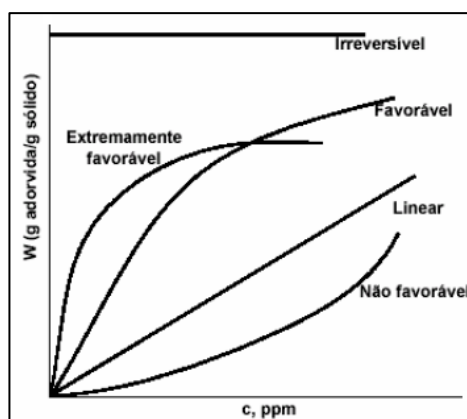
$C_0$  = concentração inicial do adsorvato (g/L);

$C_e$  = concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (g/L)

$V$  = volume (L);

$m$  = massa do material adsorvente (g).

As formas de adsorção de um experimento dependem da concentração final encontrada na solução e na quantidade de material adsorvido. As linhas resultantes indicam a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (BARROS, 2000) (Figura 4).




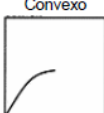

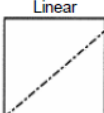
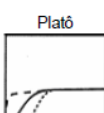
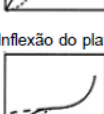
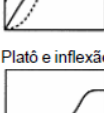
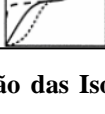
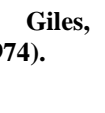
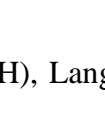
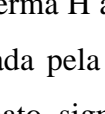
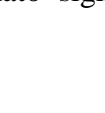


**Figura 4 – Formas comuns de uma isoterma de adsorção.**

**Fonte: adaptado de BARROS (2000).**

A natureza do adsorvato determinará a forma da isoterma de adsorção. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, nas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades podem ser adsorvidas com baixa concentração de soluto (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

O perfil dado pela isoterma é determinante a sua discussão, pois nem sempre apresentam o mesmo perfil, uma vez que depende da origem e composição do

adsorvente. Para Giles, Smith e Huitson (1974) indicam um sistema para a classificação teórico baseado na inclinação das curvas, nomeada de Classificação de Giles, voltado para isotermas de adsorção de solutos em soluções diluídas (Figura 5). Seu uso descreve os dados em vez de utilizar equações, usando critérios qualitativos.

CLASSE	SUB-GRUPO	$q$ versus $C$
S	1	Côncavo 
		Convexo 
L	1	Convexo 
		Convexo 
H	1	Convexo 
		Linear 
C	1	Linear 
		Platô 
S,L,H	2	Platô 
		Inflexão do platô 
S,L,H	3	Inflexão do platô 
		Platô e inflexão 
S,L,H	4	Platô e inflexão 
		Platô e inflexão 

**Figura 5 – Classificação das Isotermas de Giles**

Fonte: adaptado de Giles, Smith, Huitson (1974).

Distinguem-se as classe de afinidade (H), Langmuir (L), que para ambos casos possuem formas convexas, indicando que a isoterma H alcança valores altos e a isoterma L resulta constante; a constante (C), determinada pela afinidade de sorção constante é expressada em uma linha reta; e as de formato sigmóide (S), indicadas em baixas concentrações.

Nos subgrupos, determinados por seu comportamento a altas concentrações, sendo o subgrupo 1, que não apresenta platô; o subgrupo 2, indica apenas um platô; o subgrupo 3, possui um ponto de inflexão devido a mudança de forma côncava e o subgrupo 4, possui dois platôs. Esta classificação tem como base a observação e não releva a conexão entre processo e formas da isoterma (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Esse capítulo foi dividido em sete itens para melhor compreensão da metodologia aplicada no desenvolvimento deste trabalho, sendo a caracterização e preparo dos materiais adsorventes, preparo do efluente têxtil, ensaios de adsorção, estudo cinético e isotermas de adsorção.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Saneamento na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Campo Mourão.

### 4.1 PÓ DE SERRAGEM (PS)

O pó de serragem, do gênero *Pinus* sp., usado como material adsorvente foi coletado em uma serraria local, no município de Campo Mourão.

De acordo com a metodologia de Lin (1993), uma quantidade utilizada para cada ensaio com pó de serragem era separada e lavada com água destilada, posteriormente seco em estufa Orion 250 a temperatura de 100 °C durante 15 min para remover a umidade, após este processamento foi armazenado em dessecador para posterior utilização.

### 4.2 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL (CAG)

O carvão ativado granular de casca de coco foi cedido pela empresa Bahicarbon Agro Industrial Ltda.

De acordo com a metodologia de Kannan e Sundaram (2001), o carvão ativado conduzido a estufa Orion 250 por uma hora a temperatura de 120 °C para remoção de umidade antes de seu uso e posteriormente acondicionado em dessecador até sua utilização.

#### 4.3 PÓ DE SERRAGEM TRATADO COM FORMALDEÍDO (PSF)

O tratamento químico do pó de serragem com formaldeído especificado de acordo com metodologia proposta por Garg et al. (2004). O pó de serragem foi lavado com água destilada quente e em seguida seco ao sol até evaporação de toda umidade.

Após esse processo, o pó de serragem recebeu outro banho com solução de formaldeído a 1%, na proporção de 1:5 (serragem: formaldeído, g:mL), sendo lavada novamente com água destilada para remoção do excesso de formaldeído livre e exposto novamente a secagem ao sol, sendo posteriormente armazenado em recipiente hermético para futuro uso.

#### 4.4 PÓ DE SERRAGEM TRATADO COM ÁCIDO SULFÚRICO (PSAS)

Primeiramente o pó de serragem foi mantido em solução de formaldeído a 1% (1:5, peso:volume, g:mL) a temperatura ambiente durante 5 h de acordo com procedimentos descritos por Tumlos et al. (2011). Motivado para polimerizar e imobilizar as substâncias que imprimem cor e que são solúveis em água, presentes no pó de serragem. Após esse período, o pó de serragem foi lavado com água destilada para remover o formaldeído livre.

No segundo procedimento, era realizado a lavagem do pó de serragem com ácido sulfúrico a 1%, na relação de 1:1. A mistura foi exposta à luz solar durante 8 h para secagem, lavada com água destilada e, em seguida, embebida em solução de bicarbonato de sódio a 1% durante 12 h para remover ácido remanescente. O pó de serragem foi então seco ao sol para remoção do excesso de umidade e armazenado em dessecador para posterior utilização.

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PS E DO CAG

Foi realizada a caracterização físico-química dos materiais adsorventes pó de serragem (PS) e do carvão ativado granular (CAG) com determinação do pH, densidade aparente, número de iodo, teor de umidade e teor de cinzas.

### 4.5.1 DETERMINAÇÃO DO pH

A determinação do pH nas amostras de PS e CAG foi efetuada através de procedimentos descritos na ASTM D 3838-80 (1999) em triplicata. Amostras de 10 g de CAG e PS foram pesadas em balança analítica de precisão Celtac FA 2014N e foram colocadas em contato com 100 mL de água destilada e deionizada (ADD) em béquer de 250 mL.

As amostras foram aquecidas a 90 °C e agitadas por 15 min e em seguida filtradas em papel filtro qualitativo. Após o resfriamento das amostras a temperatura de 50 °C, foi determinado o pH em um pHmetro de bancada Del Lab DLA-pH.

O pHmetro de bancada Del Lab DLA-pH foi calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e pH 7,0 antes de sua utilização.

### 4.5.2 DENSIDADE APARENTE

Foi possível determinar a densidade aparente nas amostras de PS e CAG através do procedimento descrito na ABNT NBR 12076:1991 em triplicata.

Foram pesadas massas de 1,5 g de PS e CAG na balança analítica de precisão Celtac FA 2014N, que foram colocadas em provetas até atingirem 100 mL e encaminhadas para estufa Orion 250 a 130 °C por 3 h.

Provetas graduadas de 100 mL foram postas na estufa Orion 250 durante 30 min para remover o excesso de umidade. Após esse período, as provetas foram colocadas no



dessecador para atingirem a temperatura ambiente e depois foram obtidas suas massas em na balança analítica de precisão Celtac FA 2014N.

Após período de 3 h, as amostras de PS e CAG foram acondicionadas no dessecador até atingirem a temperatura ambiente para posterior determinação das suas massas. As amostras foram compactadas nas provetas com auxílio de um bastão de plástico e anotou-se o volume ocupado pelos materiais adsorbentes. A densidade aparente foi determinada pela Equação 4.

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

$\rho$  = densidade aparente (g/mL);

$m_1$  = massa da proveta (g);

$m_2$  = massa do adsorbente somada a massa da proveta (g);

$V$  = volume determinado após a compactação do material (mL ou cm<sup>3</sup>).

#### 4.5.3 NÚMERO DE IODO

O número de iodo foi realizado de acordo com procedimentos descritos na norma ABNT NBR 12073:1991 em triplicata.

Primeiramente pesou-se 10 g dos materiais adsorventes que foram mantidos na estufa Orion 250 para secagem a 130 °C durante 3 h e posteriormente resfriados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Após o resfriamento foram pesados 1,9 g dessas amostras e acondicionados em béqueres de 250 mL junto com 10 mL de ácido clorídrico na proporção de 1:5.

Os béqueres foram levados a uma chapa pré-aquecida até a solução de ácido clorídrico entrar em ebulição e então retirados da chapa e resfriados a temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados 100 mL de solução de iodo P.A. 0,1 N nos béqueres que foram agitados durante 30 s. Os conteúdos dos béqueres foram filtrados em papel de filtro qualitativo  $\phi = 18,5$  cm.

Os primeiros 30 mL filtrados foram rejeitados e foram utilizados os 50 mL remanescentes para serem titulados com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até atingirem coloração amarelada. Posteriormente, adicionou 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% em cada béquer até que a coloração azul ficasse incolor.

Anotou-se então, o volume total de tiosulfato de sódio utilizado na titulação e realizou-se os cálculos através das Equações 5, 6 e 7.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 B V_a)}{\rho} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg/g);

A = normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693 (N);

V<sub>a</sub> = Volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);

ρ = massa da amostra de material adsorvente pulverizado (g).

Para a determinação da normalidade do filtrado residual foi utilizada a Equação 6.

$$N_1 = \frac{N_2 - V_a}{50} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

N<sub>1</sub> = normalidade do filtrado residual (N);

N<sub>2</sub> = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução (N);

V<sub>a</sub> = volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);

Para a determinação do número de iodo foi utilizada a Equação 7.

$$I = \frac{X}{M} D \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na tabela da norma ABNT NBR 12073:1991.

#### 4.5.4 TEOR DE UMIDADE

A determinação do teor de umidade foi realizada pelos procedimentos descritos na norma ASTM D 2867-04 em triplicata.

Pesou-se 2 g de CAG e PS após peneiramento em peneira n. 50 e 5 g quando as amostras não passassem pela mesma peneira. Foram determinadas as massas de béqueres de 50 mL, das amostras de PS e CAG e dos conjuntos béquer-materiais adsorventes.

Em seguida os béqueres foram colocados em estufa Orion 250 a 150 °C por período de 3 h. Após esse período, as amostras foram retiradas da estufa e resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente para serem novamente determinadas as massas. A determinação do teor de umidade foi feita pela Equação 8.

$$TU = \frac{(C-D)}{(C-B)} 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

TU = teor de umidade (%);

B = massa do recipiente (g);

C = massa do recipiente com a amostra original (g);

D = massa do recipiente com a amostra seca (g).

#### 4.5.5 TEOR DE CINZAS

A determinação do teor de cinzas das amostras do carvão ativado e do pó de serragem foi realizada através de procedimentos descritos na norma ASTM D 2866-94 (1999) em triplicata.

Essa determinação foi feita com acondicionamento de 4 cadinhos de porcelana em mufla a 650 °C por um período de uma hora. Após esse período, os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente, e em seguida foram determinadas suas massas e então embalados com papel filme.

Massas de aproximadamente 9 g de pó de serragem e de carvão ativado granular foram secas em estufa Orion 250 de esterilização e secagem Fanem Orion 250 a 150 °C por 3 h e em seguida colocadas no dessecador. Depois de secas, aproximadamente 5 g de cada amostra foram colocadas nos cadinhos. Os cadinhos foram levados para mufla a 650 °C por 6 h. Após esse tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador e suas massas foram determinadas em balança analítica de precisão Celtac FA 2014N. Para o cálculo do teor de cinzas foi utilizada a Equação 9.

$$TC = \frac{mrs}{mis} 100 \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

TC = teor de cinzas (%);

mrs = massa restante de sólidos após a mufla (g);

mis = massa inicial de sólidos (g).

#### 4.5.6 TEOR DE MATERIAL VOLÁTIL

A determinação do teor de material volátil das amostras do carvão ativado e do pó de serragem foi realizada através de procedimentos descritos na norma ASTM D 5832-98 (2003) em triplicata.

Posterior aos ensaios de teor de cinzas determinada no item 3.5.5, dois cadinhos, previamente calcinado em mufla a 950 °C por 30 min e resfriado no dessecador, foi pesado em balança analítica de precisão Celtac FA 2014N e sua massa foi anotado. Em seguida, foi acrescentado ao cadinho tarado, 1 g de PS, e em outro CAG. O cadinho foi colocado na mufla, a 950 °C por 7 min. Após esse tempo, o cadinho foi retirado da mufla e resfriado no dessecador. Após ser resfriado, o recipiente foi pesado e seu valor foi aferido. Para a obtenção do teor de material volátil, foram utilizadas as Equações 10 e 11.

$$PP = \frac{(C-D)}{(C-B)} 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Em que:

PP = perda de peso (%);

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho com a amostra (g);

D = massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g).

Cálculo do teor de material volátil:

$$VM = E - F \quad (\text{Equação 11})$$

Em que:

VM = material volátil contida na amostra (%);

E = perda de peso (%), definida pela Equação 7;

F = umidade (%).

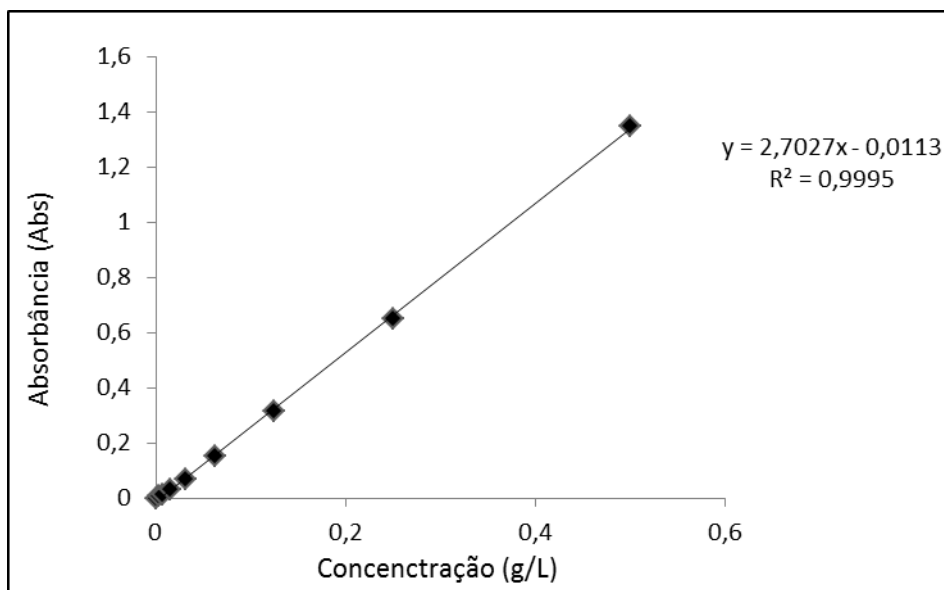
#### 4.5.7 ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E TAMANHO DOS POROS

A determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros do PS e CAG, foi desenvolvido no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. As análises foram realizadas no Analisador de área superficial e volume de poros NOVA1200 – QuantaChrome, com auxílio do manual do usuário NOVAWin *user manual* para a condução dos experimentos e o programa Quantachrome™ NovaWin - *Series Windows-Based Operating and Data Analysis Software*. Para a análise da superfície empregou-se o método de BET (Brunauer, Emmett, Teller) e para os cálculos das áreas e dos volumes foi utilizado o método de BJH (Barrett, Joyner-Halenda).

#### 4.6 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO

O corante básico, azul de metileno (Qhemis, 85% de conteúdo de corante, fórmula química =  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ; FW = 319; natureza = azul básico; e  $\lambda_{m\acute{a}x} = 560$  nm) foi usado sem qualquer purificação adicional para preparar o efluente têxtil sintético com concentração de 0,15 g/L (0,15 g de corante dissolvido em 1 litro de água de torneira).

O corante azul de metileno resultou na varredura expressa pela Figura 6, conduzido no espectrofotômetro Hach uv-vis, modelo DR 5000.



**Figura 6 – Varredura realizada com o corante azul de metileno no espectrofotômetro Hach uv-vis, modelo DR 5000.**

#### 4.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Em cada ensaio de adsorção, realizado em triplicata, 100 mL de solução de corante de concentração e pH conhecidos foram adicionados a massas de PS, CAG, PSF e PSAS (0,10 g, 0,25 g, 0,5 g, 0,75 g e 1,0 g) em erlenmeyers de 125 mL.

Os ensaios foram conduzidos em uma mesa agitadora com banho-maria (Labor, modelo Banho Metabólico Dubnoff) sob agitação constante a 120 rpm com controle da temperatura em 30 °C, 40 °C e 50 °C. Alíquotas de 10 mL das amostras foram retiradas dos erlenmeyers em intervalos de tempo pré-determinados (15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 135 min e 150 min), e o adsorbente foi separado da solução por centrifugação (centrífuga Sislab, modelo twister) a 2500 rpm durante 5 min. A absorbância da solução do sobrenadante foi averiguada para determinar a concentração residual.

A concentração residual foi determinada usando valores de absorbância medidos antes e após o tratamento a 560 nm com espectrofotômetro (Hach uv-vis, modelo DR 5000) com cubeta de quartzo com passo ótico de 1 cm.

Os ensaios foram realizados com pH variando em 5,5; 6,5; 7,5 e 8,5; sendo que o pH inicial foi controlado pela adição ou diluição de soluções de NaOH (0,1 M) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M) de acordo com a metodologia proposta por Ströher (2010).

#### 4.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios para determinação da constante cinética de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram conduzidos com massa de 1,0 g, mantido em contato com 100 mL de efluente por 150 min, sendo realizado em triplicata para cada temperatura e pH ótimo, conforme determinado em experimentos anteriores. O resultado da concentração do corante foi aplicado no modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren de acordo com o item 3.6. Cinética de Adsorção.

#### 4.9 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Os ensaios para determinação da isoterma experimental de adsorção foram conduzidos com massas de 1,00 g do adsorvente, mantidas em contato com 100 mL do efluente têxtil por 90 min e 60 min, para PS e CAG, respectivamente, a 30 °C, com concentrações do corante AM em 0 g/L; 0,03 g/L; 0,1 g/L; 0,15 g/L e 0,2 g/L.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor discussão, os resultados serão apresentados em sete tópicos, sendo a caracterização físico-química dos materiais adsorventes; os resultados da remoção do azul de metileno em função da variação da massa, da temperatura e do pH; os resultados da remoção do azul de metileno com o pó de serragem tratado com formaldeído a 1%, ácido sulfúrico a 1% e o carvão ativado granular; as constantes cinéticas da adsorção do azul de metileno e as isotermas de adsorção.

### 5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO PÓ DE SERRAGEM E DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR

A caracterização físico-química do pó de serragem e do carvão ativado granular é apresentada na Tabela 3 para média das triplicatas de PS e CAG.

**Tabela 3 – Resultados da caracterização do pó de serragem (PS) e do carvão ativado granular (CAG).**

Parâmetro	PS	CAG
pH	4,1±0,06	6,24±0,10
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	6,15±0,53	4,15±0,21
Numero de Iodo (mg/g)	660,00±0,85	650,00±3,06
Teor de Umidade (%)	11±1,00	19,00±1,00
Teor de Cinzas (%)	-	3,50±0,35
Teor de Material Volátil (%)	94±1,00	8,00±1,00

Na Tabela 3 são apresentadas os valores de parâmetro pH que indicam acidez de ambos os materiais adsorventes, porém com maior valor para o PS do que para o CAG. Esses resultados obtidos foram semelhantes aos verificados por Garg et al. (2004) que obtiveram pH na faixa de 6,5 a 7,5 para CAG. Autores como Aksu (2001) e Kayranli (2011) utilizaram a alga *C. vulgaris* e lodo de estação de tratamento de água como opções de materiais adsorventes e obtiveram pH de 8,7 e 7,2, respectivamente, reforçando que a

origem do material denota seu pH. É importante ressaltar que a reação do corante azul de metileno considerado básico com adsorventes ácidos torna-o susceptível a maior interação, principalmente em sua superfície, quando a adsorção do complexo doador-receptor ocorre principalmente na superfície dos meso e microporos (TERZYK, 2003). Antunes et al. (2012) verificaram o pH da serragem da madeira de 4,4.

A densidade aparente do PS resultou maior do que ao CAG, entretanto, esses valores foram superiores aos obtidos por Loureiro (2012) de  $0,62 \text{ g/cm}^3$  para carvão ativado. Garg et al. (2004) e Singh, Singh e Hasan (2005) obtiveram  $1,45 \text{ g/cm}^3$  para pó de serragem de *Indian Rosewood* com tratamento químico de ácido sulfúrico a 1% e  $0,272 \text{ g/cm}^3$  para farelo de trigo, respectivamente.

Os resultados do número de iodo para PS ( $660 \pm 0,85 \text{ mg/g}$ ) e CAG ( $660 \pm 0,85 \text{ mg/g}$ ) estão de acordo com os valores recomendados na ABNT NBR 1203/1991 (ABNT, 1991) de no mínimo  $600 \text{ mg/g}$  para materiais adsorventes utilizados em estações de tratamentos de esgotos (ABNT, 1991). Esses resultados foram superiores ao obtido por Loureiro (2012) de  $575,37 \text{ mg/g}$  para carvão ativado granular. Donati et al. (1993) encontraram maiores valores de número de iodo para carvão ativado de casca de coco (*Picatif PCO normal*), madeira (*Picazine*) e de madeira (*Nuchar AS*) de  $991 \text{ mg/g}$ ,  $964 \text{ mg/g}$  e  $953 \text{ mg/g}$ , respectivamente.

Pelo teor de umidade, foi possível notar que o CAG ( $19 \pm 1,0\%$ ) apresentou maior capacidade de reter água do que o PS ( $11 \pm 1,0\%$ ), ou seja, é um material mais poroso e suporta maior quantidade de líquido. Os valores obtidos para os materiais adsorventes foram superiores aos observados de 3,82% e 3% para pó de serragem de *Dalbergia sissoo* tratada com ácido sulfúrico de 1% e para carvão ativado granular (GARG et al., 2004) e de 6,24% para carvão ativado granular (LOUREIRO, 2012).

O teor de cinzas presente no CAG ( $3,50 \pm 0,35\%$ ) resultou em pequeno nível de matéria orgânica, ou seja, não há parcela significativa de rejeito presente em sua composição, o que pode alterar as propriedades da solução e conseqüentemente os resultados (PIZA, 2008). Não foi possível determinar esse parâmetro para as amostras de PS devido a elevada temperatura da mufla recomendada na metodologia. Loureiro (2012) obteve 11,03% de teor de cinzas em amostras de CAG, o que indica maior teor de matéria orgânica, embora o valor admissível para comercialização de carvões ativados comerciais é encontrado na faixa de até 15% (JAGUARIBE et al., 2005).

Durante a condução dos ensaios, o PS, diferentemente do CAG, não foi carbonizado e nem passou por qualquer outro tratamento físico e/ou químico, podendo

ser um fator que interfira nos resultados do material volátil, quando o resultado apontado por Loureiro (2012) do carvão ativado também apresentou baixa porcentagem (0,34%).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos de área superficial, volume e tamanho dos poros dos materiais adsorventes PS e CAG de acordo com procedimentos do NOVA 1200 – *Quantachrome Corporation*.

**Tabela 4 – Resultados da caracterização de PS e CAG obtidos pelo programa NOVA 1200.**

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume dos poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho dos poros (Å)
PS	43,09	0,048	16,25
CAG	792,8	0,047	22,54

Com base em Dubinin (1988) é possível classificar o PS como constituído de microporos nos quais ocorre maior retenção de corante e o CAG como mesoporoso, no qual ocorrem vias de passagens através de microporos. Para ambos os casos, a adsorção ocorre em suas superfícies, entretanto o volume e tamanho dos poros se encontraram próximos.

Através do estudo da área superficial, pode-se entender o volume e tamanho dos poros. O número de iodo adsorvido pelos materiais está relacionado à distribuição do volume dos poros nos materiais adsorventes, uma vez que requer poros com abertura inferior a 10 Å para ser adsorvida (KURODA et al., 2005).

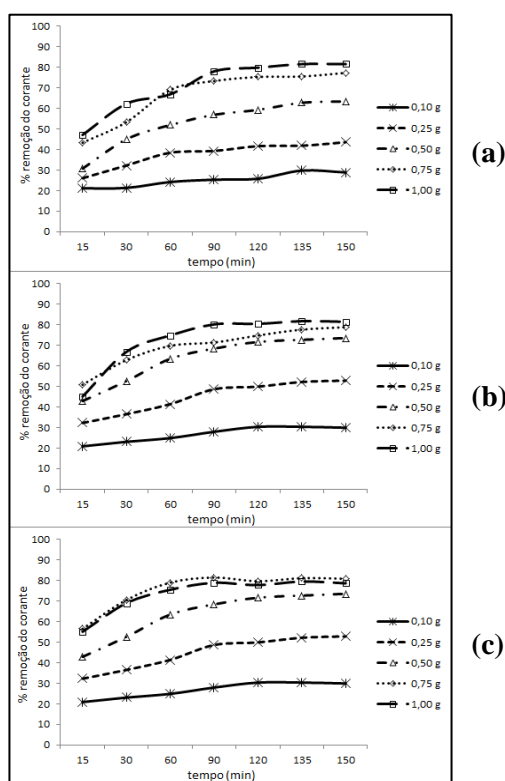
A correlação dos materiais utilizados com o corante AM, prediz seu diâmetro médio de 8 Å e requer abertura mínima de 13 Å (BARTON, 1987), tendo preferência em ser adsorvida por poros com abertura próxima a 20 Å, assim, conclui-se que o CAG se adequa melhor ao resultado do que o PS.

Contudo, estudos encontrados na literatura, resultam em valores próximos aos encontrados no presente trabalho, exceto para a área superficial do PS. Como relatado por Kuroda et al. (2005) que obtiveram área superficial do carvão ativado granular e pulverizado, de 789,55 m<sup>2</sup>/g e 821,30 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Donati et al. (1993) realizaram a caracterização de carvão ativado de casca de coco (*Picatif PCO normal*), madeira (*Picazine*) e de madeira (*Nuchar AS*) e obtiveram área superficial de 991 m<sup>2</sup>/g, 1000 m<sup>2</sup>/g e 1366 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.

Assim é possível notar que a não carbonização dos materiais e o não processamento do PS foram fundamentais para a discrepância dos resultados, pois ao realizar a carbonização dos materiais ocorre aumento de sua área e conseqüentemente do volume e do tamanho dos poros.

## 5.2 VARIAÇÃO DA MASSA DE PÓ DE SERRAGEM

Na Figura 7 é apresentada a variação da remoção do corante azul de metileno em função do tempo e das massas de pó de serragem a temperatura de 30 °C, 40 °C e 50 °C.



**Figura 7 – Remoção de AM pelo tempo nos ensaios com massas de PS a 30 °C (a), 40 °C (b) e 50 °C (c).**

Na Figura 7 é possível notar que independentemente da variação da temperatura, os melhores resultados de remoção do corante foram obtidos com o aumento da massa do adsorvente PS. As maiores remoções do corante AM de 81,6%, 81,8% e 79,9% foram obtidas nos ensaios realizados com 1,0 g em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C, respectivamente e de 77,4% (30 °C), 78,8% (40 °C) e 81,0% (50 °C) nos ensaios realizados com 0,75 g. Os piores resultados foram obtidos nos ensaios com massa com 0,1 g de 28,7% (30°C), 29,9% (40 °C) e 22,0% (50 °C).

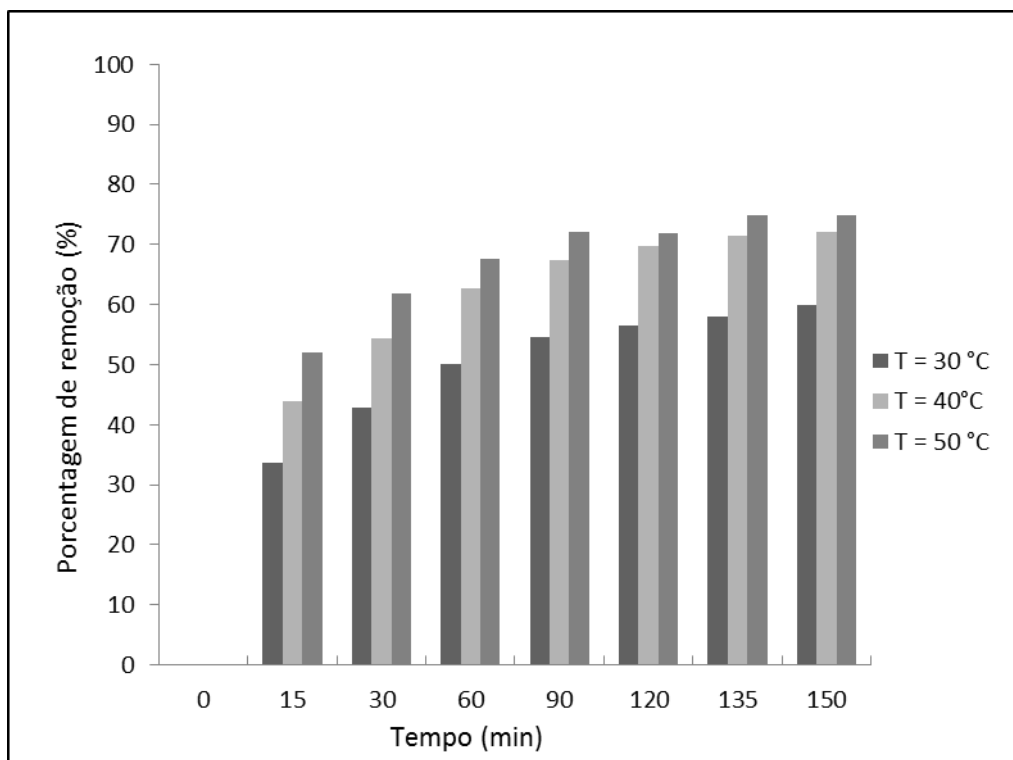
A influência da variação da temperatura na remoção do corante foi perceptível, quando os resultados finais apresentados tenderam a elevar o teor de AM adsorvido do efluente, com a massa de 0,25 g com 43,6% (30 °C), 52,9% (40 °C) e 58,4% (50 °C), 0,5 g com 63,7% (30 °C), 73,4% (40 °C) e 0,75 g com 78,6% (50 °C).

Nota-se que nos primeiros 60 minutos ocorre a maior adsorção de AM, devido ao primeiro contato do efluente com o pó de serragem, pois estão disponíveis sítios para adsorção do corante, que são rapidamente preenchidos devido à elevada concentração inicial do corante (DABROWSKI, 2001). O mesmo comportamento foi observado por outros autores na remoção de corantes (KANNAN; SUNDARAM, 2001; MALIK, RAMTEKE; WATE, 2007).

### 5.3 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Na Figura 8 é apresentada a porcentagem de remoção do AM pelo tempo em função da variação da temperatura a 30 °C, 40 °C e 50 °C com massa de 1,0 g de pó de serragem.

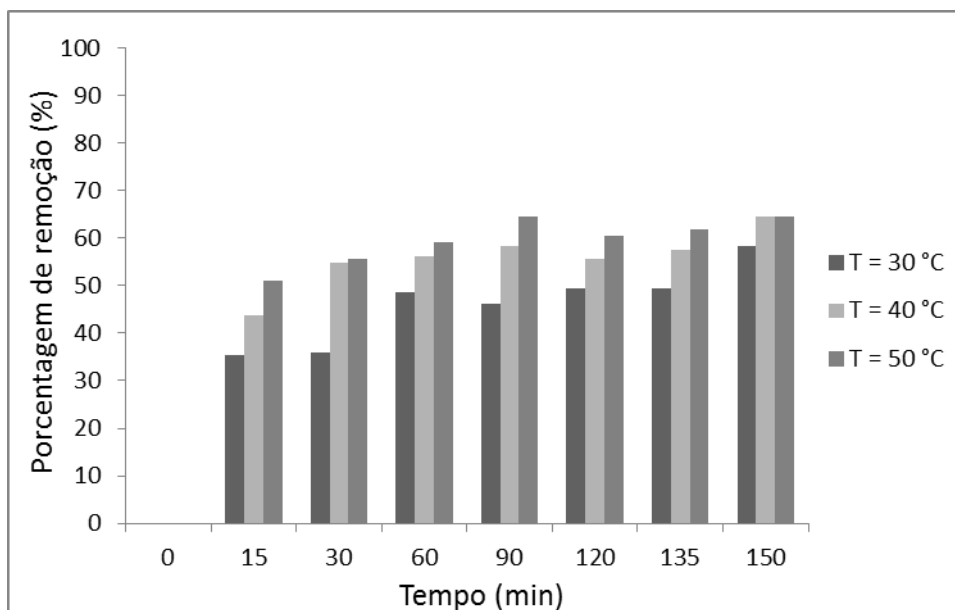
Os efeitos da variação da temperatura podem ser observados pela média de porcentagens de remoção do AM em cada temperatura, sendo de 60 %, 72,1 % e 74,8 % para 30 °C, 40 °C e 50 °C, respectivamente, ou seja, o aumento da temperatura contribuiu para a maior remoção do corante AM.



**Figura 8 – Remoção média do corante AM em função do tempo e da temperatura por PS.**

Na Figura 8 foi possível verificar a diferença de 10,3 % entre 15 e 30 min a 40 °C, indicando o ponto em que ocorre a maior adsorção do corante. Nos demais ensaios, a diferença na porcentagem de remoção foi menor, mas ainda há remoção significativa.

Na Figura 9 é apresentada a porcentagem de remoção do AM pelo tempo em função da variação da temperatura a 30 °C, 40 °C e 50 °C com massa de 1,0 g de CAG.



**Figura 9 – Remoção média do corante AM em função do tempo e da temperatura por CAG.**

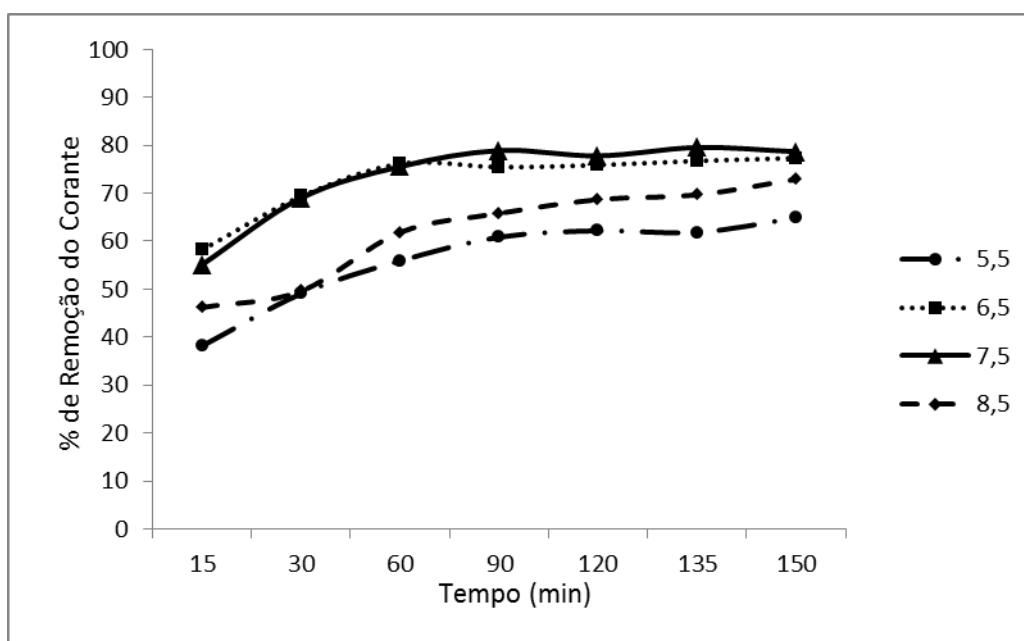
Foi possível notar a diferença de remoção entre o PS e CAG, desde a primeira leitura, em 15 min, com 33,63 % (30 °C), 43,97 % (40 °C) e 52,08 % (50 °C) para PS e 35,26 % (30 °C), 43,76 % (40 °C) e 51,01 % (50 °C) para CAG até as leituras finais em 150 min, com 59,98 % (30 °C), 72,06 % (40 °C) e 74,84 % (50 °C) para PS e 58,34 % (30 °C), 64,59 % (40 °C) e 64,43 % (50 °C) para CAG.

Entretanto o fenômeno de dessorção foi averiguado em todos os ensaios com 50 °C, fato motivado pela difusão ativada, que em temperaturas elevadas o equilíbrio é reduzido (DABROWSKI, 2001). Malik, Ramteke e Wate (2007) não observaram variação no tempo de equilíbrio quando utilizaram as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C.

Foi possível observar também o comportamento constante da concentração do corante após 90 min, pois o processo de adsorção inicial consiste no preenchimento dos sítios ativos no primeiro contato do adsorvente pelo corante, ou seja, o preenchimento da camada limite externa, que se difunde com o interior poroso do material e depois a adsorção se torna mais lenta (DABROWSKI, 2001; TUMLOS et al., 2011). Assim, considera-se o melhor ponto de remoção sendo dado pela preferência de tempos curtos de adsorção para a energia mínima de consumo segundo Akgül et al. (2006).

## 5.4 VARIAÇÃO DO pH

A variação do pH do adsorvato foi realizada para investigar se há influência na remoção de cor nos ensaios em batelada. Os resultados da remoção do corante em função do tempo e da variação do pH em 5,5, 6,5, 7,5 e 8,5 a 50 °C com 1,0 g de pó de serragem são apresentados na Figura 10.



**Figura 10 – Remoção do corante AM pelo tempo nos ensaios com variação de pH do efluente com PS a 50 °C.**

Na Figura 10 é possível verificar que as maiores eficiências de adsorção foram de 78,9%, 79,5% e 78,7% aos 90, 135 e 150 min no pH 7,5, respectivamente, sendo o teor natural do corante, resultando em média de 73,5%; seguida de 72,7% no pH 6,5; 62,09% no pH 8,5 e 56,1% no pH 5,5. Garg et al. (2004) utilizaram o mesmo corante AM e obtiveram a melhor remoção do efluente em pH 7,0 para *Indian Rosewood* e CAG.

Sivaraj, Namasivayan e Kadirvelu (2000) e Ströher (2010) estudaram a capacidade do bagaço de laranja para adsorção do corante violeta 17 (ácido) e do corante reativo azul 5 G e obtiveram melhor remoção com pH 6,3 e pH 3,0, respectivamente. Assim, nota-se que o pH da solução depende do tipo de material adsorvente empregado e do corante utilizado.



## 5.5 CONDIÇÕES ÓTIMAS DO PS E CAG

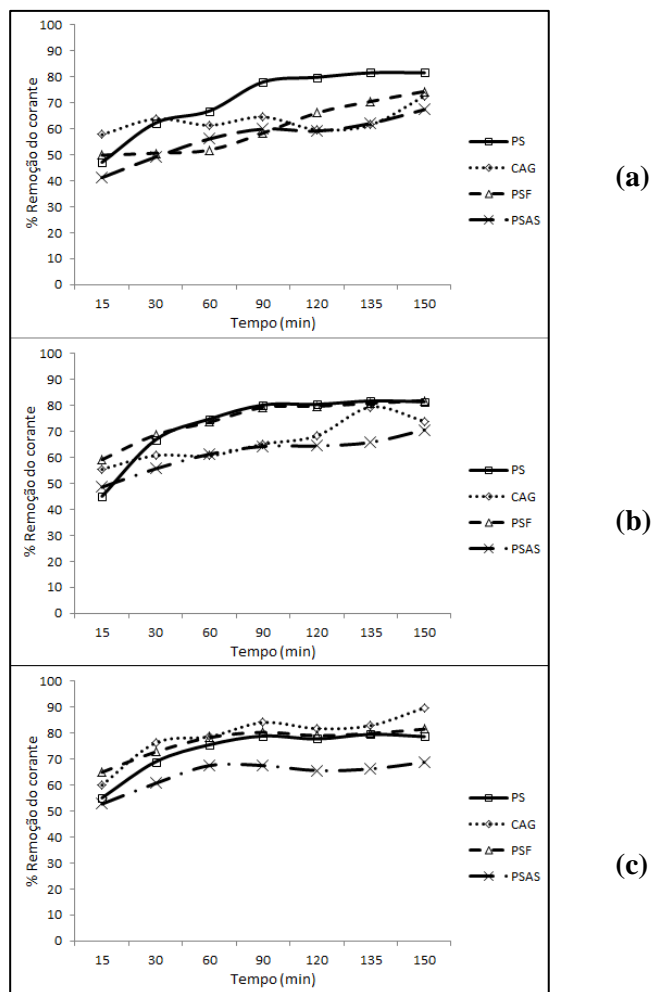
Com os resultados obtidos pode-se observar que nos ensaios com as massas de 0,75 g (média de 79,02%) e 1,00 g (média de 80,6%) foram obtidas as maiores remoções do corante AM nas três temperaturas avaliadas, entretanto os resultados indicam ser a massa de 1,00 g ótima para esses ensaios de adsorção.

As temperaturas também influenciaram na remoção do corante, sendo que as maiores porcentagens de remoção foram de 72,1 % e 74,8 % nas temperaturas de 40 °C e 50 °C, respectivamente. Para este estudo, os ensaios realizados com a temperatura de 50 °C foram mais eficazes, entretanto ocorre o gasto energético, embora o tempo de remoção até atingir o equilíbrio seja relativamente baixo (90 min). Os estudos de Loureiro (2012) foram realizados durante 54 h a 25 °C e os de Yan e Viraravhan (2003) durante 10 h a 26 °C.

O pH ótimo para remoção do AM foi de 7,5 quando foi obtida remoção do corante de 73,52 % para PS.

## 5.6 TRATAMENTO QUÍMICO DO PÓ DE SERRAGEM

Na Figura 11 são apresentados os resultados da remoção do corante AM nos ensaios com os adsorventes tratados - PSF e PSAS, carvão ativado granular (CAG) e PS (sem tratamento químico) com massa de 1,00 g e variação de temperatura em 30 °C, 40 °C e 50 °C.



**Figura 11 – Remoção de corante AM pelo tempo, com ensaio de vários tipos de tratamento do pó de serragem a 30 °C (a), 40 °C (b) e 50 °C (c).**

O tratamento químico tem como princípio melhorar a eficiência de adsorção da serragem, pela alteração da composição da superfície, aumentando a porosidade e assim, acrescentando quimicamente sítios ativos na partícula (GARG et al., 2004; TUMLOS et al., 2011). O objetivo dos tratamentos atingiram sua funcionalidade resultando em 81,92 % com PSF a 40 °C e 89,75 % com PSF a 50 °C, mas não ficando muito atrás, o ensaio sem tratamento (PS) obteve 81,58 % de remoção em 30 °C.

Em geral, os resultados com o CAG ficaram abaixo do esperado, justificado pela característica química do AM, que em reação com algum grupo funcional do *Pinus sp.*,

sendo a celulose, polioses, proteínas e/ou lignina presente, sem estar carbonizada, ocorre a afinidade química para a adsorção (RODRIGUES et al., 2005).

Com os resultados obtidos, foi possível realizar uma comparação com trabalhos publicados anteriormente na literatura de acordo com a Tabela 7.

**Tabela 5 – Porcentagem de remoção de resíduos nos efluentes com vários tipos de adsorventes orgânicos.**

Adsorvente	Adsorbato	Conc. Ini. do Adsorbato	Conc. Fin. do Adsorbato	% de Remoção	Referencia
Serragem Carbonizada de Bambu	Azul de metileno	0,20 g/L	0,1862	93,1	Kannan et al., 2001
<i>Dalbergia sisso</i> (SDC)	Verde de Malachite	0,20 g/L	0,1936	96,8	Garg et al., 2003
<i>Dalbergia sisso</i> (SD)	Verde de Malachite	0,20 g/L	0,1042	52,2	Garg et al., 2003
<i>Dalbergia sisso</i> (SDC)	Azul de metileno	0,25 g/L	0,2055	82,2	Garg et al., 2004
<i>Dalbergia sisso</i> (SD)	Azul de metileno	0,25 g/L	0,1840	73,6	Garg et al., 2004
<i>Propopis cineraria</i> (PCSD)	Verde de Malachite	0,20 g/L	0,1810	90,5	Garg et al., 2004
<i>Propopis cineraria</i> (PSDC)	Verde de Malachite	0,20 g/L	0,1134	56,7	Garg et al., 2004
Serragem de Madeira	Direct Green 26	0,50 g/L	0,3940	78,8	Antunes et al., 2010
PS	Azul de Metileno	0,15 g/L	0,1224	81,6	Este estudo
PSF	Azul de Metileno	0,15 g/L	0,1347	89,8	Este estudo
PSAS	Azul de Metileno	0,15 g/L	0,1059	70,7	Este estudo
CAG	Azul de Metileno	0,15 g/L	0,0968	64,6	Este estudo

Na Tabela 7 são apresentados os melhores resultados de remoção obtidos nos ensaios e a comparação com estudos reportados na literatura. É possível notar que o pó de serragem possui boa capacidade de adsorção do corante com 81,6 % (0,1224 g/L), 89,8 % (0,1346 g/L) com PSF. Em outros experimentos relatados, apontaram remoção média de 83,0 % para AM e demais com outros tipos de corantes resultaram em altas remoções, média de 75,0 %.

Muitos dos materiais relatados necessitam de tratamentos, sugerindo maior gasto energético e financeiro para sua aplicação, exceto o PS, que além de obter resultados significativos em concentrações altas com relação a outros estudos, necessitou apenas de secagem em estufa neste estudo.

## 5.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Vários modelos cinéticos têm sido aplicados em processos adsorptivos com material orgânico para obter a ordem de reação (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010). O

modelo cinético de primeira ordem era o mais utilizado, entretanto, tem-se notado o emprego da pseudo-segunda ordem que tem apresentado resultados mais apropriados ao ajuste dos dados experimentais (HO; McKAY, 1998).

Na Figura 12, podem ser observados os modelos aplicados aos resultados experimentais, sendo os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para adsorção de AM com PS.

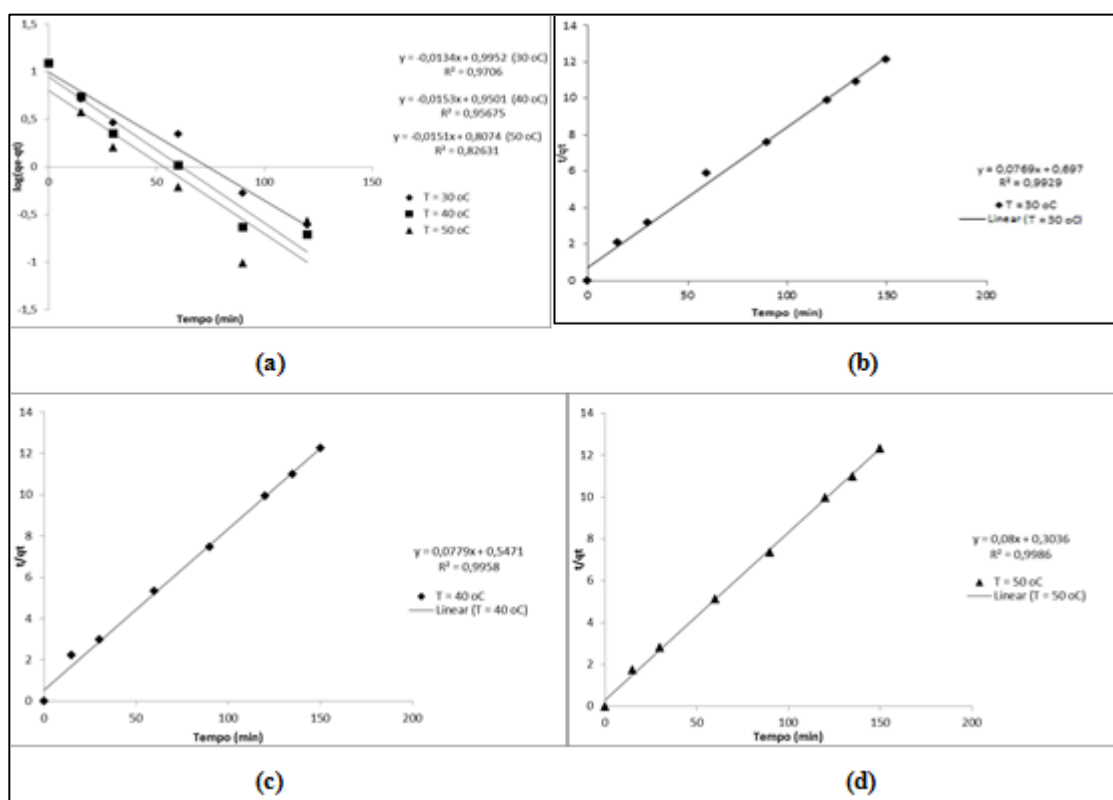


Figura 12 – Estudo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren com os resultados das variações de temperatura em 30 °C, 40 °C e 50 °C (a); resultados da pseudo-segunda ordem com variação de temperatura em 30 °C (b), 40 °C (c) e 50 °C (d).

Os resultados obtidos para os parâmetros constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $k_1$ ), constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) da Figura 12 são apresentados na Tabela 6 para variação da temperatura em 30 °C, 40 °C e 50 °C.

**Tabela 6 – Parâmetros cinéticos do modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para remoção de AM com PS.**

Temperatura (°C)	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$k_2$ (g/mg.min)	$R^2$
30	0,0309	0,971	0,0002	0,971
40	0,0353	0,957	0,0111	0,996
50	0,0348	0,827	0,0211	0,999

Os resultados obtidos pelo PS a 50 °C indicam que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, com valor de  $R^2$  próximo a 1,0. Os dados sugerem que a adsorção do corante azul de metileno através do pó de serragem é um processo complexo e pode incluir mais do que um mecanismo, podendo ser fomentado pela presença de diversos grupos funcionais, como a celulose, polioses, proteínas e lignina (RODRIGUES et al., 2005; KAYRANLI, 2011). O mesmo comportamento foi verificado para as temperaturas de 30 °C e 40 °C.

## 5.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Na Figura 13 são mostradas as isotermas experimentais de adsorção do AM pelo PS e CAG pela variação da concentração final do efluente ( $C_e$ ) versus a concentração adsorvida pelo material ( $q$ ) em 30 °C.

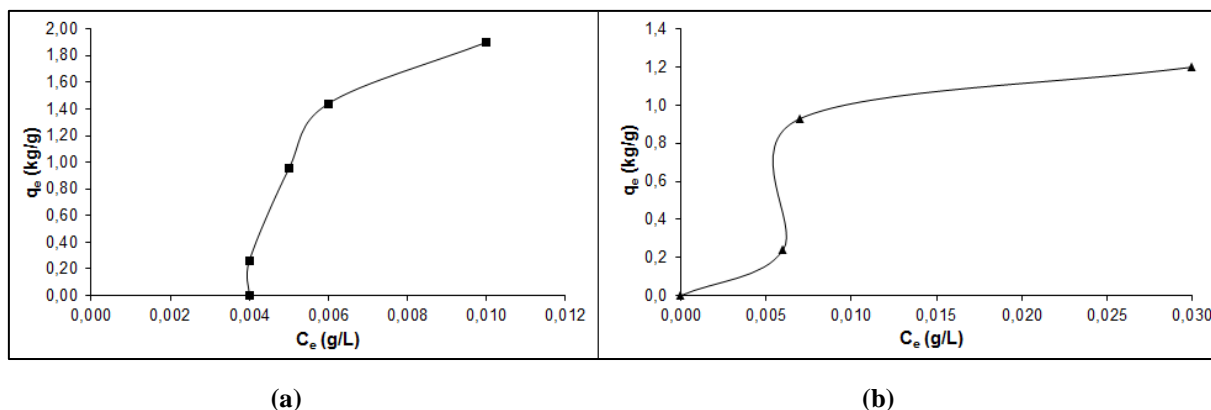


Figura 13 – Isotermas experimentais de PS (a) e CAG (b).

Ao comparar as isotermas da Figura 13 com àquelas apresentadas na Figura 3, pode-se verificar que a isoterma para PS é classificada como extremamente favorável e a isoterma para CAG é classificada como não favorável na adsorção do AM.

De acordo com a classificação de Giles (1974) (Figura 4), é possível classificar as isotermas experimentais de acordo com o início de suas curvaturas. Na Figura 9a é possível designar a forma convexa da isoterma de PS como classe de Langmuir (L) e apenas um platô como como subgrupo 1. A isoterma do CAG (Figura 9 b) pode ser indicativa de perfil sigmóide (S) e subgrupo 3.

A isoterma experimental do PS, pelo subgrupo 1, caracterizou-se pela máxima sorção constante, indicando que pode ocorrer afinidade com o AM, ou a quantidade de corante não foi suficiente para completar a monocamada externa do solvente (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). Seu perfil para Langmuir (L) propõe que as forças atuantes são semelhantes em todos os sítios do adsorvente, e as moléculas adsorvidas aderem em locais definidos, ocorrendo adsorção em monocamada em superfície homogênea (PINO, 2005; FENG, 2010; LANGMUIR, 1918).

Devido ao platô (inflexão) observada na Figura 9b, atribuído ao subgrupo 3 para o CAG, o preenchimento da segunda camada ocorreu pela adsorção de um agente tensoativo de alquilo em uma superfície polar e através das cadeias hidrofóbicas que formam uma nova camada na qual o soluto pode sedimentar e o segundo ponto de viragem pode começar logo após o primeiro (GILES; SMITH; HUITSON, 1973). O perfil sigmóide (S) expressa “adsorção cooperativa”, ou seja, as moléculas do soluto tendem a ser adsorvidas em conjuntos.

## 6 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso foi possível concluir que:

A utilização do pó de serragem do gênero *pinus sp.*, se mostrou satisfatória com os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados, em que foi possível encontrar as melhores características e condições de uso como adsorvente do corante azul de metileno, substituindo o comumente usado, carvão ativado granular.

A caracterização físico-química contribuiu no levantamento da qualidade dos materiais PS e CAG propostos neste estudo, como a desmistificação do PS que possui caráter ácido e elevado número de iodo, que se encontra dentro do recomendado pela NBR 1203/1991 (ABNT, 1991), características que podem indicar melhor reação química com o corante básico AM. O CAG tem menor caráter ácido e número de iodo dentro do recomendado pela mesma norma da ABNT citada acima.

A análise da área superficial dos materiais apontou para o CAG as melhores condições, entretanto, ambos possuem capacidade de adsorver o AM, pelo fato de seu tamanho médio ser apto a adsorção nas duas condições, tanto em mesoporos quanto em microporos, respectivamente. Mas a relação doador-receptor, leva em conta o pH, o que induz a conclusão teórica que o PS seria mais adequado a adsorção do corante, mesmo com valores inferiores de área superficial, volume dos poros e tamanho dos poros, sendo a justificativa plausível pelo radical livre do AM reagir com algum composto presente no PS, podendo ser um grupo funcional, como a celulose, polioses, proteínas e/ou lignina.

Nos ensaios em batelada realizados, pode-se obter a massa dos adsorventes de 1,0 g sendo a mais eficiente em todas as faixas de temperatura. Foi notado menor proveito da temperatura de 50 °C, devido à difusão ativa, pois o equilíbrio é reduzido e o processo de dessorção ocorre com mais frequência em temperaturas elevadas. O pH ótimo foi de 7,5 sendo o mesmo obtido pela solução de AM.

Os tratamentos químicos preliminares surtiram efeito com PSF com eficiência de remoção do AM, porém a eficiência de remoção com PS foi similar e mais constante. Os ensaios com CAG, tido até então como o melhor adsorvente pela literatura, indicaram menores eficiências de remoção.

O ajuste cinético de adsorção do AM pelo modelo de pseudo-segunda ordem foi a que melhor descreveu na temperatura de 50 °C, devido a adsorção complexa apresentada.

Com a isoterma experimental foi possível notar a diferença do comportamento do PS e CAG na adsorção do AM. Os resultados indicam o uso do PS em detrimento do CAG, por este ter característica de constante remoção em superfície de monocamada homogênea, com resultados mais rápidos que os com CAG, que necessita passar por adsorção na segunda camada.

Foi possível concluir que o pó de serragem, do gênero *Pinus* sp., é eficiente para remoção de cor de efluente têxtil contendo azul de metileno pelo processo de adsorção. Além disso, este trabalho mostrou a importância de avaliar materiais alternativos, muitas vezes considerados como rejeitos e passivos ambientais, no processo de adsorção.

Sugere-se para desenvolvimento de trabalhos futuros, a caracterização físico-química do PSF; a determinação da cinética e da isoterma de adsorção que melhor descreva o PSF; e a realização dos mesmos experimentos com diferentes corantes ou efluentes de indústrias têxteis.



## REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11834: Carvão Ativado Pulverizado – Especificação**. Código Secundário: EB 2133. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 12073: Carvão Ativado Pulverizado – Determinação de Iodo**. Código Secundário: MB 3410. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 12076: Carvão Ativado Pulverizado – Determinação da Massa Específica Aparente**. Código Secundário: MB 3413. Rio de Janeiro, 1991.

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. 2011. Disponível em: < [http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_classificacao.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp) >. Acesso em: 21 jan 2013.

AKGÜL, Murat; KARABAKAN, Abdülkerim; ACAR, Orhan; YÜRÜM, Yuda. Removal Of Silver (I) From Aqueous Solutions With Clinoptilolite. Ankara. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 94, n. 2006, 99-104p. mai. 2006.

AKSU, Zümriye. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium (II) Biosorption by *C. vulgaris* in a Batch System: Effect of Temperature. Ankara. **Separation and Purification Technology**. v. 21, n. 2001, 285-294p. jan. 2001.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D.; A Química do Processamento Têxtil. São Paulo. **Química Nova**. v. 19, n. 3, p 320. out. 1996.

ANDRETTA, G. C.; **Valor Bruto da Produção Agropecuária Paranaense de 2005**. Curitiba. SEAB/DERAL/DEB. p 84. 2007.

ANTUNES, Maria Lucia Pereira; CAMARGO, Stefan Rodrigues Guedes de; JESUS, Carolina Petrisin de; RUSSO, Ana Carolina. Estudo da utilização de Serragem de Madeira Como Adsorvente Para Tratamento de Efluentes Têxteis. Sorocaba. **Estudos Ambientais**. v. 12, n. 12 p 6-14, jul/dez. 2010.

ARRANJO PRODUTIVO LOCAL. Plano de Desenvolvimento do Arranjo Produtivo Local do Vestuário de Cianorte/ Maringá – Paraná. **NET**, Cianorte / Maringá, jul. 2006. Disponível em: < [http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl\\_1248271195.pdf](http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1248271195.pdf) >. Acesso em: 08 ago. 2013.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **D: 3838- 1980: Standard Test Method for pH of Activated Carbon**. 1999.

\_\_\_\_\_. **D: 2867-2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon.** 2004.

\_\_\_\_\_. **D: 2866-1994: Standard Test Method for Ash Content of Activated Carbon.** 1999.

\_\_\_\_\_. **D: 5832-1998: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon.** 2003.

BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas de; Remoção de metais em Água Utilizando Diversos Adsorventes. Florianópolis. **Revista Tecnológica.** ed. Especial, p 65-72, 2000.

BARTON, Stuart S. The Adsorption of Methylene Blue by Active Carbon. Ontario. **Carbon.** v. 25, n. 3, p 343-350. set, 1987.

BELTRAME, Leiocádia Terezinha Cordeiro. **Caracterização de Efluente Têxtil e proposta de Tratamento.** 2000. 161f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. Utilization Of Agro-Industrial And Municipal Waste Material As Potential Adsorbents For Water Treatment – A Review. Hamburg. **Elsevier. Chemical Engineering Journal,** v. 157, n. 2010, 277-296p. jan; 2010.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 430/11.** Seção II e III. 2011. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> >. Acesso em 30 fev 2013.

CRINI, Grégorio. Non-conventional Low-cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. Besançon. **Bioresource Technology.** v. 97, n. 9, p.1061-1085, jun. 2005.

DABROWSKI, A. Adsorption – From Theory To Practice. Pequim. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 93, n. 2001, p 135-224. jan. 2001.

DONATI, Cosimo; DRIKAS, Mary; HAYES, Rob; NEWCOMBE, Gayle. Microcystin-LR Adsorption by Powered Activated Carbon. Pooraka. **Pergamon.** v. 28, n. 8, p 1735-1742, dez. 1993.

DUBININ, Mikhail M. Fundamentals Of The Theory Of Adsorption In Micropores Of Carbon Adsorbents: Characteristics Of Their Adsorption Properties And Microporous Structures. Moscou. **Carbon.** v. 27, n. 3, p 456-467, dec. 1988.

FABRÍCIO, Tailena Naiara R.; BRAGA, Marylia A.; GOMES, Thamara Rosy; VASCONCELOS, Ana Karine P.; AQUINO, Marisete Dantas de; ARAÚJO, Rinaldo. Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus Stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno. In. Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, 5., 2010, Maceió. **Anais eletrônicos...** Fortaleza, 2009. Disponível em: <<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNPEI2010/paper/view/1280>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

FREIRE, Flávio Bentes; FREITAS, Sandra Iembo de. Avaliação da Remoção de Cor de um Efluente Têxtil Sintético. Umuarama. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**. v. 7, n. 3, p 241-249. set. 2010.

FENG, Ningchuan; GUO, Xueyi; ZHU, yanshu; LIU, Jianping. Biosorption of Heavy Metals From Aqueous Solutions by Chemically Modified Orange Peel. Changsha. **Journal of Hazardous Materials**. v. 185, n. 2011, p 49-54. Out. 2010.

GARG, Vinod K.; AMITA, Moirangthem.; KUMAR, Rakesh.; GUPTA, Renuka. Basic Dye (Methylene Blue) Removal From Simulated Wastewater By Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: A Timber Industry. Hisar. **Dyes and pigments**, v. 63, n. 2004, p. 243-250, nov. 2004.

\_\_\_\_\_. Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution by Adsorption Using Agro-Industry Waste: A Case Study of *Prosopis cineraria*. Hisar. **Dyes and pigments**. v. 62, n. 2004, p. 1-10, out. 2004.

\_\_\_\_\_. Dye Removal From Aqueous Solution by Adsorption on Treated Sawdust. Hisar. **Bioresource Technology**. v. 89, n. 2003, fev. 2003.

GILES, Charles H.; SMITH, David; HUITSON, Alan. A General and Classification of Solute Adsorption Isotherm. Glasgow. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 47, n. 3, p 755-765, jun. 1974.

GUARATINI, Claudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis. Araraquara. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p 71-78, mar. 1999.

GONTIJO, Leonardo Cabral. **Preparação E Caracterização De Carvão Ativado De Endocarpo De Coco-Da-Baía**. 1996. 47f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo - PPFIS, 1996.

GORINI, Ana Paula Fontenelle. Panorama do Setor Têxtil no Brasil e no Mundo: Reestruturação e Perspectiva. Rio de Janeiro. **BNDES Setorial**, n. 12, p 17-50, set. 2000.

HO, Yu S; McKAY, G. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. Kowloon. **Process Biochemistry**. v. 34, n. 1999, p 451-465, ago. 1999.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná. **Portaria IAP N° 096**. 2007. Disponível em < [http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao\\_ambiental/Legislacao\\_estadual/PORTARIAS/PORTARIA\\_2007\\_96.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/PORTARIAS/PORTARIA_2007_96.pdf) >. Acesso em 14 jun 2013.

JAGUARIBE, Emerson Freitas; MEDEIROS, Luciana de Lucena; BARRETO, Maria da Conceição Silva; ARAÚJO, Liliane Pequeno de. The Performance of Activated Carbons From Sugarcane Bagasse, Babassu and Coconut Shells in Removing Residual Chlorine. João Pessoa. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 22, n. 01, p. 41-47. jan./mar. 2005.

KANNAN, Nagarethinam; SUNDARAM, Mariappan Meenakshi. Kinetics And Mechanism Of Removal Of Methylene Blue By Adsorption On Various Carbons – A Comparative Study. Tamil Nadu. **Dyes and Pigments**. v. 51, n. 2001, p 25-40, aug. 2001.

KAYRANLI, Birol. Adsorption of Textile Dyes Onto Inron Based Waterworks Sludge From Aqueous Solution; Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Study. Ankara. **Chemical Engineering Journal**. v. 173 n. 2011. p 782-791, jun. 2011.

KURODA, Emília Kiyomi; JÚNIOR, Eden Cavalcanti de Albuquerque; DI BERNARDO, Luiz; TROFINO, Júlio César. Caracterização e Escolha do Tipo de Carvão Ativado A Ser Empregado No Tratamento de Águas Contendo Microcistinas. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23., 9., 2005, Campo Grande, **Exatas eletrônicas...** São Paulo, Universidade de São Paulo. Disponível em: < <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/I-072.pdf> >. Acesso em: 21 ago. 2013.

LANGMUIR, Irving. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. Berkeley. **Amer. Chem. Soc.** v. 40, n. 1918, p 1361-1403. 1918.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3. Ed. Há'il: John Wiley & Sons, 1999.

LIMA, Adriana; GRACETTO, Augusto; BIONDO, Carlos Eduardo G.; BATISTELA, Vagner; HIOKA, Noboru; SEVERINO, Divinomar; MACHADO, Antônio Eduardo da Hora; RODRIGUES, Máira R.; OLIVEIRA, Hueder P. M. de. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. Encontro Latino Americano de

Iniciação Científica e Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 11., 7., 2007, São José dos Campos, **Exatas eletrônicas...** São José dos Campos, Universidade do Vale do Paraíba. Disponível em: <  
[http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC\\_2007/trabalhos/exatas/inic/INICG00047\\_01C.pdf](http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/exatas/inic/INICG00047_01C.pdf)  
>. Acesso em: 28 jan. 2013.

LIN, Sheng. H.; Adsorption of Disperse Dye by Various Adsorbents. Nei-li. **J.Chem. Tech. Biotechnol.**v. 58, p 58-163. may 1993.

LOUREIRO, Lorena Frasson. **Avaliação Da Adsorção Do Herbicida 2,4-D Em Carvão Ativado Em Pó E Granular Por Meio De Análise De Isotherma De Adsorção Utilizando Diferentes Qualidade De Água.** 2012. 59-80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo – PPGEA, 2012.

MALIK, R., RAMTEKE, D. S., WATE, S. R. Adsorption of Malachite Green on Groundnut Shell Waste Based Powdered Activated Carbon. Nagpur. **Waste Management.** v.27, n. 2007, p 1129-1138. out, 2006.

MANTELL, Charles Lentman. **Adsorption.** 2. ed. New York. Mc Graw, 1951.

MARTÍNEZ, Martín; MIGUEL, José. **Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones.** Alicante. Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, p 376.

MILLIPORE, Merck. **159270 Azul de metileno (C.I. 52015).** 2013. 2 p.

MORAIS, Sérgio Antônio Lemos de; NASCIMENTO, Evandro Afonso do; MELO, Dárley Carrijo de. Análise da Madeira do *Pinus oocarpa* Parte II – Caracterização Estrutural da Lignina da Madeira Moída. Uberlândia. **Revista Árvore.** v. 29, n. 23, p 471-478. 2005.

MURANAKA, Cínthia Tiemi. **Combinação De Adsorção Por Carvão Ativado Com Processo Oxidativo Avançado (POA) Para Tratamento De Efluentes Contendo Fenol.** 2010. 6f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo. 2010.

OLIVEIRA, Janaina Lopes. **Fotodegradação de Corantes Têxteis e Aplicação da Quitosana como Tratamento Terciário deste Efluentes.** 2006. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2006

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e Sistemas de Tratamento de Águas Residuais das Indústria Têxteis – Uma Primeira Abordagem. São Paulo. **Química Têxtil - ABQCT**, v. 52, p 22-30, mar. 1998.

PERRY, John. **Handbook of Chemical Engineer**. 6. ed. Florida: Mc Graw, 1998.

POGGERE, Paula Andreia; DAVIS, Rafael; MONTANHER, Silvana Fernandes; LOBO, Viviane da Silva. Azul de Metileno: Propriedades e Tratamentos. In. Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. 3., 2011, Toledo. **Anais eletrônicos...** Toledo, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: <[http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii-endict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO S.pdf](http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii-endict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO%20S.pdf)>. Acesso 28 jan. 2013.

PINO, Gabriela Alejandra Humán. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 44-99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2005.

PIZA, Ana Vera de Toledo. **Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Carvões Ativado Para A Remoção de Diuron E Hexazinona**. 2008. 68f. Dissertação (Mestre em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto – PPGTA. 2008.

RODRIGUES, Rafael Falco; TREVENZOLI, Rafael Lopes; SANTOS, Luciano Rodrigo Gomes; LEÃO, Versiane Albis; BOTARO, Vagner Roberto. Adsorção de Metais Pesados em Serragem de Madeira Tratado com Ácido Cítrico. Ouro Preto. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 11, p 21-26. jan/mar. 2005.

PORTAL BRASIL. **Brasil cria 150,3 mil novas vagas de trabalho com carteira assinada em setembro**. BRASIL.GOV.BR. 18 out. 2012. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2012/10/18/brasil-cria-150-3-mil-novas-vagas-de-trabalho-com-carteira-assinada-em-setembro>>. Acesso em: 16 nov. 2012.

SANTOS, André Bezerra dos; CERVANTES, Francisco Javier. VAN LIER, Jules Bernardus. Impacto dos Medidores Redox na Remoção de cor de Corantes Azo e Antraquinônico por Lodo Granular Anaeróbico Sob Condições Mesofílicas e Termofílicas. In. Encontro Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 23., 2005, Campo Grande. **Anais eletrônicos...** Fortaleza – Universidade Federal do Ceará. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-082.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

SOLDA, S. Paraná Incentiva novos Cultivos Florestais e Reflorestamento. Curitiba. **Revista CREA-PR**. Ano 9, n° 46. 15-16 p. Jul/Ago 2007.

SOUZA, Josefina Aparecida de. **Utilização de Lignina para Obtenção de Formulação e Liberação Controlada do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético**. 1994. 45-52 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1994.

SOUZA, Kely Viviane. de; PREALTA-ZAMORA, Patricio Guillermo. Degradação de Corantes Reativos Utilizando-se Processo Foto-fenton Modificado. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6., 2002, Vitória. **Anais...** Vitória-ES, v.1, 2002. 1-5 p.

SINDITÊXTIL. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil – Série P+L**. São Paulo, 2009. 6 p.

SINGH, K. K.; SINGH, A. K.; HASAN, S. H. Low Cost Bio-Sorbent ‘Wheat Bran’ For The Removal of Cadmium From Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies. Varanasi. **Biosource Technology**. v. 97, n. 2006, p 994-1001, jul. 2005.

SIVARAJ, Rajeshwari; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17(Acid Dye) From Aqueous Solutions. Tamil Nadu. **Wate Management**. v. 21, n. 2001, p 105-110. mai, 2000.

STRÖHER. Ana Paula; **Tratamento Por Adsorção Em Bagaço De Laranja De Um Efluente Da Indústria Têxtil**. 2010. 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá – PEQ. 2010.

TERZYK, Artur P; Further Insights Into The Role Of Carbon Surface Functionalities In The Mechanism Of Phenol Adsorption. Torún. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 268, n. 2003, p 301-329. jun/2003.

TOMAZ, Plínio. **Previsão de Consumo de Água**. São Paulo. Hermano & Bugelli. Ed. Navegantes, 250p. 2000.

TUMLOS, Roy; TING. Julie; OSORIO, Elias; ROSARIO, Leo; RAMOS, Henry; ULANO, April; LEE, Henry; REGALADO, Gladys. Result Of The Study Of Chemical-, Vacuum Dying- And Plasma-Pretreatment Of Coconut (*Cocos Nucifera*) Lumber Sawdust For The Adsorption Of Methyl Red In Water Solution. Marila. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 2011, p S425-S429. fev. 2011.

VOLESKY, Bohumil. **Biosorption of Heavy Metals**. Quebec. CRC Press, Boca Raton, 296p. 1990.

YAN, Guangyu; VIRARAGHAVAN, Thiruvengkatahari. Heavy-metal Removal From Aqueous Solution by Fungus *Mucor rouxii*. Sask. **Water Research**, v. 37, n. 2003, p. 4489-4491, jul. 2003.