

Jeferson Correia

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
ADSORVENTE CARBONOSO PREPARADO A PARTIR DA  
PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE FIBRAS TÊXTEIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle.

Coorientadoras: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Andressa Regina Vasques Mendonça.

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Selene M. de A. Guelli  
Ulson de Souza.

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Correia, Jeferson

Preparação, caracterização e aplicação de adsorvente carbonoso preparado a partir da pirólise de resíduos de fibras têxteis / Jeferson Correia ; orientador, José Alexandre Borges Valle, coorientadora, Andressa Regina Vasques Mendonça, coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza. Florianópolis, SC, 2017.

124p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Retalho Têxtil. 4. Pirólise. 5. Reactive Black. I. Valle, José Alexandre Borges. II. Vasques Mendonça, Andressa Regina. III. Guelli Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Jeferson Correia

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
ADSORVENTE CARBONOSO PREPARADO A PARTIR DA  
PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE FIBRAS TÊXTEIS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 30 de Julho de 2017.

---

Prof<sup>ª</sup>. Cintia Soares, Dr<sup>ª</sup>.  
Coordenadora do PósENQ

---

Prof. José Alexandre  
Borges Valle, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Prof<sup>ª</sup>. Andressa  
Regina Vasques  
Mendonça, Dr<sup>ª</sup>.  
Coorientadora  
Universidade de  
Brasília

---

Prof<sup>ª</sup>. Selene Maria  
de Arruda Guelli  
Ulson de Souza, Dr<sup>ª</sup>.  
Coorientadora  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dachamir  
Hotza, Dr.  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Prof<sup>ª</sup>. Claudia  
Merlini, Dr<sup>ª</sup>.  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Prof<sup>ª</sup>. Catia Rosana  
Lange de Aguiar,  
Dr<sup>ª</sup>.  
Universidade Federal  
de Santa Catarina



Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais e avós, que me apoiaram em todos os momentos de minha vida.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida concedida com saúde e conhecimento para superar os desafios do dia-a-dia.

Aos meus pais Edson e Maristela, pela educação, pelo amor e carinho dedicado e pelo incentivo dado em todas as escolhas de minha vida.

Aos meus irmãos e avós, pelo auxílio proporcionado na minha educação e pela ajuda nos momentos difíceis. Em especial a Dionísio Compiani (in memoriam), meu querido avô, que tanto me incentivou aos estudos de graduação.

À Viviana Carla Pereira, querida namorada e amiga, pelo enorme incentivo, compreensão e paciência.

À Fundação do Meio Ambiente – FATMA, em especial à gerente Rosemari Bona pelo apoio institucional e incentivo na realização do mestrado. Aos colegas técnicos e administrativos desta Fundação por estarem sempre dispostos a me auxiliar, sempre com muita boa vontade.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por proporcionar a estrutura física que me permitiu realizar esse trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo apoio e suporte fornecidos para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) e Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM), pelo fornecimento dos equipamentos e estrutura para desenvolvimento do trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Ana Sílvia Scheibe, Dr<sup>a</sup>. Franciéle Girardi, Dr<sup>a</sup>. Danielle Mass e mestrandas Samara Moro Behling, pelo auxílio no uso do laboratório.

Às professoras Dr<sup>a</sup>. Ana Julia Dal Forno, Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dr<sup>a</sup>. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr<sup>a</sup>. Cintia Marangoni e Dr<sup>a</sup>. Rita de Cassia Siqueira Curto Valle, pelo apoio institucional, ensinamentos e conselhos recebidos ao longo do trabalho.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pelas análises de MEV.

Ao Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado por ter cedido o Laboratório de Controle de Processos (LCP) para as análises FTIR e TGA. Ao Luiz Fernando Belchior e Daniela Bresolin pela disposição na realização das análises.

À Central de Análises do EQA e Leandro Guarezi Nandi, pela realização da análise FTIR.

À Central Analítica do Instituto de Química e Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília, pela análise termogravimétrica e ensaios de adsorção com  $N_2$ .

À empresa Dudalina, pelo fornecimento dos retalhos de tecido.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle e Coorientadoras Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Andressa Regina Vasques Mendonça, pela confiança e pelos conhecimentos transmitidos, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais colegas professores, técnicos administrativos, pesquisadores, alunos da UFSC de Florianópolis e Blumenau, que das mais diversas formas contribuíram para o trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, muitíssimo obrigado!

Não sei como o mundo me vê, mas eu me sinto como um garoto brincando na praia, contente em achar aqui e ali, uma pedra mais lisa ou uma concha mais bonita, mas tendo sempre diante de mim, ainda por descobrir, "O grande oceano de verdades".

Isaac Newton



## RESUMO

O processo de tingimento têxtil gera despejos com alto teor de substâncias orgânicas que necessitam receber tratamento antes de serem lançados ao meio ambiente. Estima-se que mundialmente são descartadas cerca de 700 mil toneladas de corante na forma de efluente têxtil. Neste sentido, diversas alternativas de tratamento são estudadas. Dentre elas, a adsorção vem recebendo destaque. Paralelamente, a preocupação com os resíduos sólidos é crescente, no âmbito de transformá-los em subprodutos e fontes de renda secundárias. Neste trabalho aplicaram-se técnicas para preparação de adsorvente carbonoso a partir de pirólise e ativação de retalhos da indústria da confecção têxtil. A pirólise ocorreu em temperaturas de 500 e 700 °C e tempo de 70 e 120 min, a ativação foi realizada utilizando  $K_2CO_3$ . As amostras foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), área de superfície, volume de poros, Ponto de Carga Zero (PCZ), Ponto Isoelétrico (pIE), determinação de grupos funcionais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análises gravimétricas físico-químicas. As amostras foram também submetidas a ensaios de adsorção com corante *Reactive Black 5* (RB5). Os resultados indicaram que o processo de ativação é fundamental para aumentar a eficiência de adsorção. A capacidade de adsorção para o adsorvente ativado com  $K_2CO_3$  foi  $7,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , sete vezes maior do que a amostra sem ativação. O adsorvente apresentou estrutura porosa, alcançando  $358,55 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  de área de superfície e características ácidas, com  $\text{PCZ}=5,4$ . Os ensaios cinéticos indicaram que a maior parte do corante é adsorvida nos primeiros 250 min de adsorção. O ajuste aos modelos cinéticos indica que a etapa limitante do processo é a difusão no poro e a adsorção na superfície. O ajuste aos modelos de equilíbrio de Langmuir indica a formação de monocamada. A adsorção é do tipo física e exotérmica. O adsorvente preparado representa uma excelente alternativa de reutilização do resíduo. Para o adsorvente ativado com  $K_2CO_3$ ,  $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  são suficientes para a remoção completa do corante RB5 em pH 3, capacidade de adsorção superior que o adsorvente comercial comparado.

**Palavras-chave:** Adsorção. Adsorvente. Pirólise. Retalho têxtil. *Reactive Black 5*.



## ABSTRACT

The textile dyeing process generates effluents with high level of organic substances that need to be treated before they are released into the environment. It is estimated that around 700 thousand tons of dye in the form of textile effluent are discharged worldwide. In this sense, several treatment alternatives are studied. Among them, the adsorption has been highlighted. At the same time, the concern with solid waste is increasing, in the scope of transforming them into by-products and secondary sources of income. In this work, techniques were applied for preparation of carbonaceous adsorbent from pyrolysis and activation of textile scraps from the clothing industry. The pyrolysis occurred at temperatures of 500 and 700 °C and time of 70 and 120 min, the activation was performed using  $K_2CO_3$ . The samples were characterized by thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, surface area, pore volume, zero charge point, isoelectric point, determination of functional groups by Fourier transform infrared spectroscopy and physical-chemical gravimetric analyses. The samples were also submitted to adsorption experiments with dye Reactive Black 5. The results indicated that activation is essential to raise adsorption efficiency. The adsorption capacity for the adsorbent activated with  $K_2CO_3$  was  $7.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , seven times higher than the non-activated sample. The adsorbent presented porous structure, reaching  $358.55 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  of surface area and acidic characteristics, with  $PCZ = 5.4$ . The best results were obtained for the solution at pH 3. Kinetic tests indicated that most of the dye is adsorbed in the first 250 min of adsorption. Adjustment to kinetic models indicates that the process limiting step is pore diffusion and adsorption at the surface. Adjustment to the Langmuir equilibrium model indicates monolayer formation. Adsorption is physical and exothermic. The adsorbent prepared represents an excellent alternative of reuse of the residue. For the adsorbent activated with  $K_2CO_3$ ,  $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  are sufficient for the complete removal of the RB5 dye at pH 3 and has higher adsorption capacity than the commercial adsorbent compared.

**Keywords:** Adsorption. Adsorbent. Pyrolysis. Textile scraps. Reactive Black 5.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica de tipos de isotermas.....	41
Figura 2 – Exemplos de grupos funcionais superficiais.....	49
Figura 3 – TGA de fibras de rayon.....	57
Figura 4 – TGA das fibras de cânhamo.....	58
Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura ilustrando a estrutura de ligamento tela do adsorvente fabricado de tecido de algodão.....	59
Figura 6 – MEV das fibras de poliacrilonitrila ativado com vapor (a), KOH 1:1 (b) e KOH 3:1 (c).....	61
Figura 7 – Retalhos de tecido utilizados para preparação de adsorventes.....	63
Figura 8 – Estrutura química do corante RB5 (a) antes e (b) depois da hidrólise.....	64
Figura 9 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	65
Figura 10 – Reator com tampa e conector, para a pirólise.....	66
Figura 11 – Desenho esquemático do sistema de pirólise, formado pelo reator de inox inserido na mufla, com condensador, coletor de condensado, borbulhador e trompa de vácuo conectada a uma torneira.....	67
Figura 12 – Amostras fixadas em suporte metálico e fita de carbono (a); microscópio eletrônico de varredura utilizado (b).....	68
Figura 13 – Espectrômetro FTIR utilizado, marca Agilent, modelo Carry 660 com módulo de ZnSe.....	70
Figura 14 – Bio-óleo formado da amostra A-500-70-K.....	78
Figura 15 – Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para amostra de retalhos: (a) in natura e (b) ativado com $K_2CO_3$ .....	79
Figura 16 – Fotografia das amostras pirolisadas em diferentes condições.....	81
Figura 17 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras: (a) precursora, (b) A-500-70, (c) A-500-120, (d) A-700-120, (e) A-500-70-K, com ampliações de 300 vezes e (f) A-500-70-K ampliada 2000 vezes.....	82
Figura 18 – Distribuição de volume de poros para as amostras A-500-70-K e A-500-70.....	84
Figura 19 – Relação entre a concentração final e inicial de corante em ausência de adsorvente, para diferentes valores de pH.....	86
Figura 20 – Capacidade de adsorção no equilíbrio para cada adsorvente produzido. Em temperatura ambiente, pH = 3, $40 \text{ mg.L}^{-1}$ de corante RB5 e $3 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorvente.....	87

Figura 21 – Capacidade de adsorção no equilíbrio para os adsorventes A-500-120 e A-500-70-K, em diferentes valores de pH. Em temperatura ambiente, 40 mg.L <sup>-1</sup> de corante RB5 e 3 g.L <sup>-1</sup> de adsorvente. ....	89
Figura 22 – Remoção de corante no equilíbrio para o adsorvente A-500-70-K, em pH 3 e 5, temperatura ambiente, 40 mg.L <sup>-1</sup> de corante RB5 e 3 g.L <sup>-1</sup> de adsorvente. ....	90
Figura 23 – Cinética de adsorção do corante RB5, para o adsorvente A-500-70-K, em pH 3, 40 mg.L <sup>-1</sup> de corante, 3 g.L <sup>-1</sup> de adsorvente, em três temperaturas (25, 35 e 45 °C): pontos experimentais e ajuste ao modelo de (a) Pseudo-primeira e (b) Pseudo-segunda ordem. ....	92
Figura 24 – Curvas de equilíbrio de adsorção para o adsorvente A-500-70-K, em pH 3, 40 mg.L <sup>-1</sup> de corante RB5, 3 g.L <sup>-1</sup> de adsorvente, para as temperaturas de 25 °C e 45 °C. ....	94
Figura 25 – Curvas de equilíbrio de adsorção, para 3 g.L <sup>-1</sup> de adsorvente A-500-70-K e Carbono 119, em pH 3, 40 mg.L <sup>-1</sup> de corante RB5 e 25 °C. ....	96
Figura 26 – Ajuste à equação de Arrhenius para as constantes cinéticas de Pseudo-segunda ordem para a adsorção de 40 mg.L <sup>-1</sup> de corante RB5, 3 g.L <sup>-1</sup> de adsorvente A-500-70-K, em pH 3. ....	98
Figura 27 – Análise de PCZ para o adsorvente ativado quimicamente com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . ....	101
Figura 28 - Gráfico do potencial zeta em função do pH da solução, para a determinação do pI <sub>E</sub> . ....	102
Figura 29 – Análises FTIR para as amostras (a) precursora, (b) pirolisada e (c) pirolisada e ativada (adsorvente A-500-70-K). ....	103
Figura A.1 – Curva de calibração do corante RB5. ....	123
Figura A.2 – Distribuição de volume de poros para a amostra A-500-120. ....	123
Figura A.3 – Distribuição de volume de poros para a amostra A-700-120. ....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Área molecular de adsorvatos. ....	44
Tabela 2 – Composição mássica das principais fibras naturais. ....	56
Tabela 3 – Experimentos de ativação e pirólise. ....	67
Tabela 4 – Resultados dos teores de massa sólida após o processo de ativação e pirólise. ....	77
Tabela 5 – Área BET e volume de poros para os adsorventes produzidos. ....	83
Tabela 6 – Áreas de superfície de adsorventes apresentados em diferentes artigos, em comparação com o adsorvente A-500-70-K. ....	85
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem. ....	93
Tabela 8 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir, para o adsorvente A-500-70-K e Carbono 119 (comercial). ....	95
Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante RB5 com o adsorvente A-500-70-K. ....	98
Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção com corante RB5 e temperatura de 25°C apresentados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura ( $E_a$ , $\Delta H^0$ e $\Delta G^0$ em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $\Delta S^0$ em $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). ....	99
Tabela 11 – Composição química dos principais compostos presentes na amostra precursora e adsorvente A-500-70-K. ....	104
Tabela 12 – Composição mássica de carbono de adsorventes produzidos a partir da pirólise de fibras a 500 °C. ....	105
Tabela 13 – Valores de umidade (U), cinzas (CZ), material volátil (MV) e carbono fixo (CF) da amostra precursora e adsorvente A-500-70-K (em base seca). ....	106



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Diferença entre adsorção física e química.....	38
Quadro 2 – Fator de separação e tipo de isoterma.....	43
Quadro 3 – Características do corante utilizado no trabalho.....	64



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
DR	Dubinin–Radushkevich
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
FATMA	Fundação do Meio Ambiente
FIESC	Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LABMAM	Laboratório de Meio Ambiente
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ND	Não Detectado
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
pIE	Ponto Isoelétrico
PósENQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
ppm	Partes por Milhão
RB5	<i>Reactive Black 5</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>



## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área ocupada por uma molécula adsorvida ( $\text{nm}^2$ )
Abs	Absorvância
b	Constante de BET relacionada ao calor de adsorção
C	Concentração de corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_0$	Concentração inicial de corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_e$	Concentração de equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
CF	Carbono fixo em base seca (%)
$C_f$	Concentração final ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{\text{final}}$	Concentração de corante final ( $\text{mg.L}^{-1}$ );
$C_i$	Concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{\text{inicial}}$	Concentração de corante inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ );
CZ	Teor de cinzas em base seca (%)
$dV(r)$	Distribuição do volume de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{Å}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )
$E_a$	Energia de ativação ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
h	Velocidade inicial de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
k	Taxa de adsorção;
$k_0$	Fator de frequência;
$k_1$	Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_1$	Constante de equilíbrio na temperatura $T_1$
$k_2$	Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
$K_2$	Constante de equilíbrio na temperatura $T_2$
$K_F$	Indicador da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich $[(\text{mg.g}^{-1}) \cdot (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}]$
$K_L$	Constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
M	Massa molecular do adsorvato ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
m	Massa de adsorvente (g)
$m_{\text{cadinho}}$	Massa do cadinho (g)
$m_{\text{final}}$	Massa final (g)
$m_{\text{inicial}}$	Massa inicial (g)
MV	Material volátil em base seca (%)
n	Parâmetro empírico da equação de Freundlich
N	Número de Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ )
P	Pressão de equilíbrio (Pa)
$P_s$	Pressão de vapor saturado (Pa)
q	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_e$	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_m$	Quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$R$	Constante universal dos gases ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );
$R^2$	Coefficiente de determinação
$R_L$	Fator de separação
$S_{\text{BET}}$	Área de superfície calculada pelo modelo BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
$t$	Tempo de adsorção (min)
$T$	Temperatura absoluta (K).
$U$	Umidade da amostra em base seca (%)
$V$	Volume de solução (L)
$V_A$	Volume de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )
$V_f$	Volume da solução final (mL)
$V_i$	Volume da solução inicial (mL)
$V_m$	Volume de adsorvato na monocamada, por unidade de massa de adsorvente ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )
$V_{\text{meso}}$	Volume de mesoporos ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )
$V_{\text{micro}}$	Volume de microporos ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )
$\Delta G^0$	Varição da energia livre de Gibbs ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$\Delta H^0$	Varição da entalpia ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$\Delta S^0$	Varição da entropia ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )
$\rho$	Massa específica do adsorvato ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
1.1 OBJETIVOS .....	31
1.1.1 Objetivo geral.....	31
1.1.2 Objetivos específicos .....	31
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>33</b>
2.1 CORANTES TÊXTEIS.....	33
2.1.1 Corantes reativos.....	34
2.2 EFLUENTES TÊXTEIS E TIPOS DE TRATAMENTOS .....	35
2.3 RESÍDUOS SÓLIDOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO.....	36
2.4 ADSORÇÃO.....	37
2.4.1 Cinética de adsorção .....	39
2.4.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem.....	39
2.4.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem .....	40
2.4.2 Equilíbrio de adsorção.....	40
2.4.2.1 Isoterma de Freundlich .....	41
2.4.2.2 Isoterma de Langmuir.....	42
2.4.2.3 Isoterma de BET.....	43
2.4.3 Parâmetros termodinâmicos de adsorção .....	45
2.5 CARACTERÍSTICAS DOS ADSORVENTES.....	47
2.5.1 Porosidade.....	47
2.5.2 Grupos funcionais .....	48
2.5.3 Ponto de carga zero (PCZ).....	50
2.6 PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES .....	51
2.6.1 Ativação física.....	52
2.6.2 Ativação química .....	52
2.6.2.1 Ativação com carbonato de potássio .....	53
2.7 FIBRAS TÊXTEIS.....	54
2.7.1 Análise termogravimétrica de fibras .....	56
2.7.2 Fibras utilizadas como adsorvente .....	58
2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	61

<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>63</b>
3.1 MATERIAIS .....	63
3.2 MÉTODOS .....	64
3.3 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE CARBONOSO .....	65
3.3.1 Ativação química .....	65
3.3.2 Pirólise da amostra.....	65
3.4 CARACTERIZAÇÃO .....	67
3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	68
3.4.2 Caracterização morfológica .....	68
3.4.3 Área de superfície e volume de poros.....	69
3.4.4 Ponto de carga zero (PCZ) e ponto isoelétrico (pIE) .....	69
3.4.5 Análise de grupos funcionais .....	70
3.4.6 Análises físicas e químicas .....	71
3.4.6.1 Umidade .....	71
3.4.6.2 Cinzas.....	71
3.4.6.3 Material volátil .....	72
3.4.6.4 Carbono fixo.....	72
3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	73
3.5.1 Preparo e hidrólise da solução estoque .....	73
3.5.2 Curva de calibração .....	74
3.5.3 Teste de precipitação de corante.....	74
3.5.4 Influência do pH e adsorvente .....	75
3.5.5 Influência da concentração de adsorvente .....	75
3.5.6 Cinética de adsorção .....	75
3.5.7 Equilíbrio de adsorção .....	76
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>77</b>
4.1 ATIVAÇÃO E PIRÓLISE.....	77
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	79
4.3 CARACTERIZAÇÃO .....	80
4.3.1 Caracterização morfológica .....	81
4.3.2 Área de superfície e volume de poros.....	83
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	86
4.4.1 Teste de precipitação de corante.....	86
4.4.2 Influência do pH e adsorvente .....	87
4.4.3 Estudo da concentração de adsorvente.....	89

4.4.4 Cinética de Adsorção .....	91
4.4.5 Equilíbrio de Adsorção .....	94
4.4.6 Termodinâmica de adsorção .....	96
<b>4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE ATIVADO COM K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.....</b>	<b>100</b>
4.5.1 Ponto de Carga Zero (PCZ) e ponto isoeletrico (pIE).....	100
4.5.2 Análise de grupos funcionais .....	102
4.5.3 Análise química elementar .....	104
4.5.4 Análises físicas e químicas.....	105
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>109</b>
5.1 CONCLUSÕES.....	109
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE – Figuras.....</b>	<b>123</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil mundial é altamente dinâmico, novas tendências são lançadas, pelo menos, quatro vezes ao ano. O maior produtor mundial de artigos têxteis é a China, responsável por 50,7 % da produção total, seguido pela Índia e Estados Unidos com 7,6 % e 5,3 %, respectivamente (ABIT, 2013). No Brasil, segundo dados da ABIT (2016), a produção de artefatos têxteis alcançou a marca de 1,9 milhão de toneladas em 2015, equivalente ao faturamento de 121 bilhões de Reais, garantindo o posto de quarto maior produtor mundial. O setor reúne mais de 33 mil empresas, a maioria de pequeno e médio porte, espalhada por todo o território nacional e emprega cerca de 1,5 milhão de brasileiros.

No cenário nacional, o Sudeste sustenta a posição de maior produtor têxtil regional. Entretanto, foi a região Sul que mais se destacou em termos de crescimento produtivo. Entre 2000 e 2007 foram registradas quedas no número de empresas instaladas do setor têxtil em todo as regiões do Brasil, exceto no Sul, mesma época em que a região atingiu a marca de 34,7 % das unidades fabris têxteis instaladas no território nacional. Santa Catarina merece destaque no cenário têxtil, principalmente na região do Vale do Itajaí, considerada um dos polos têxteis mais avançados da América Latina, além de possuir grande representatividade no mercado internacional (COSTA; ROCHA, 2009). Além disso, é o setor industrial que mais gera empregos no estado e em 2014 o segmento registrou um faturamento superior a 4 bilhões de Reais (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SANTA CATARINA, 2015).

Entretanto, nos últimos anos a indústria têxtil catarinense vem enfrentando momentos de instabilidade econômica, conforme dados da FIESC (2015), os anos de 2013 e 2014 apresentaram queda de 5,0 % e 4,5 %, respectivamente com relação à produção em seus anos anteriores. Este setor vem enfrentando grande concorrência do exterior, sobretudo em virtude do crescimento produtivo exponencial de países asiáticos, em especial a China que desestabilizou o cenário têxtil e acirrou a competição global. Dessa forma, é imprescindível para a sobrevivência das empresas desenvolver estratégias competitivas e diferenciadas, baseadas na inovação tecnológica, para garantir a sua estabilidade no mercado nacional e internacional.

A água é a matéria prima mais utilizada no processo de manufatura têxtil. Entretanto gera despejos com alto teor de substâncias orgânicas que devem receber tratamento antes de serem lançados ao

meio ambiente. A indústria de beneficiamento têxtil produz efluentes de maneira intensiva e a busca de tecnologias para o tratamento é cada vez mais frequente, aliado às crescentes preocupações ambientais (YOU; TENG, 2009; DE JAGER; SHELDON; EDWARDS, 2014). Além disso, a crescente demanda de água ocasionada pelo aumento exponencial da população induz a necessidade cada vez maior de reutilização da água tratada nos processos industriais (NAWAZ et al., 2013).

A indústria têxtil de tingimento é uma grande usuária de água. Estima-se que mais de 700 mil toneladas de corantes são descartadas anualmente como efluentes na indústria têxtil (NCIBI; MAHJOUR; SEFFEN, 2007). Efluentes têxteis geralmente são tratados por processos físico químicos, com coagulação e floculação, e biológicos, com degradação aeróbica e anaeróbica (KIM et al., 2015).

Com relação ao tratamento de efluentes, a adsorção tem se popularizado pela alta eficiência de remoção de corantes. Por outro lado, devido ao alto custo agregado, existe uma intensa procura por formas mais econômicas para produção dos adsorventes (KOBIRAJ et al., 2012).

Há décadas que a preocupação com resíduos é discutida em âmbito nacional e internacional, fruto da crescente consciência coletiva perante as questões ambientais. O termo “lixo” foi e continua sendo gradativamente substituído por “resíduos sólidos”. Anteriormente conhecidos simplesmente como subprodutos do sistema produtivo, agora são vistos como responsáveis pela degradação ambiental e seu beneficiamento pode constituir potenciais fontes de renda (DEMAJOROVIC, 1995; JACOBI; BESEN, 2011).

No Brasil, os avanços no tratamento e destino final correto de resíduos sólidos foram impulsionados em 2010, a partir da publicação da Lei Federal nº 12.305 (BRASIL, 2010), que dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). O gerenciamento de resíduos sólidos, segundo a PNRS, deve observar uma ordem hierárquica de: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final ambientalmente adequada dos resíduos. Desta forma, os aterros sanitários devem receber apenas rejeitos, ou seja, resíduos que tiveram a possibilidade de tratamento ou recuperação esgotadas. Na prática, observa-se que a realidade diverge da legislação, segundo a Abrelpe (2012), 42 % dos resíduos sólidos gerados no Brasil são dispostos de forma inadequada.

Segundo Freire e Lopes (2013), 30 % de um tecido utilizado no processo de confecção é transformado em retalhos. Neste sentido, de acordo com Kasemset et al. (2014), os resíduos gerados no processo de

confeção representam 26 % do custo de material de produção. Desta forma, o reaproveitamento desse material pode ser fonte de renda e sustentabilidade, sobretudo se reutilizado na própria cadeia produtiva. Os retalhos de confeção constituem materiais essencialmente carbonosos e podem ser aplicados como matéria-prima para a produção de adsorventes, que por sua vez pode ser integrante do tratamento das águas residuárias. Dessa forma, o passivo produzido pela geração de resíduos sólidos é, ao mesmo tempo, uma solução para a problemática dos efluentes.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Investigar a preparação de adsorvente carbonoso, utilizando como material precursor retalhos da indústria de confeção têxtil, obtido a partir do processo de ativação química e pirólise a vácuo, além de verificar sua aplicação e eficiência em processos adsorptivos de tratamento de efluentes têxteis.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Para o alcance do objetivo geral do trabalho, foram definidos objetivos específicos, elencados a seguir:

- a) Avaliar a efetividade de utilização de resíduos de fibras têxteis como precursor para a preparação de adsorventes.
- b) Preparar adsorventes a partir de retalhos de tecido utilizando ativação química com carbonato de potássio e pirólise a vácuo em diferentes condições de temperatura e tempo de aquecimento.
- c) Estudar o comportamento térmico dos resíduos de tecidos, a partir da Análise Termogravimétrica (TGA).
- d) Caracterizar a morfologia do adsorvente através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), área de superfície BET e volume de poros;
- e) Avaliar as modificações superficiais decorrentes do processo de pirólise, através de metodologia de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- f) Realizar a caracterização física e química da amostra precursora e do adsorvente obtido;

- g) Aplicar o adsorvente produzido em processo adsorptivo de tratamento de efluente têxtil sintetizado em laboratório e definir as melhores condições de pH e concentração de adsorvente;
- h) Estudar a cinética e equilíbrio de adsorção, em diferentes condições de temperatura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dedicado à revisão bibliográfica a respeito do tema em estudo. Inicialmente, são apresentadas informações acerca dos corantes e efluentes têxteis, fatores importantes a serem considerados nos processos de adsorção. Além disso, são apresentadas propriedades de adsorção, características comuns dos adsorventes e técnicas de preparação de adsorventes. A seção finaliza com as características das fibras têxteis, cujo conhecimento é importante, pois influencia nas características dos adsorventes produzidos. Neste tópico, também são apresentados alguns estudos de produção de adsorventes a partir de fibras têxteis, disponíveis na literatura.

### 2.1 CORANTES TÊXTEIS

Corantes são substâncias capazes de conceder características visuais a um determinado substrato (papel, tinta ou algodão, etc.) no qual está presente. O processo de tingimento envolve, inicialmente a transferência do corante da solução aquosa para as superfícies das fibras por adsorção, em seguida, as partículas de cor se propagam lentamente pelo interior. A forma de fixação da molécula do corante às fibras pode envolver basicamente quatro tipos de interações moleculares: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000; BROADBENT, 2001).

De acordo com Broadbent (2001), as quatro principais características dos corantes são: cor intensa, solubilidade na água durante o ciclo de tingimento, capacidade de se deslocar do banho para a fibra e razoável capacidade de se manter nas fibras após lavagens posteriores.

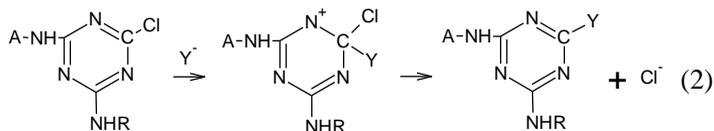
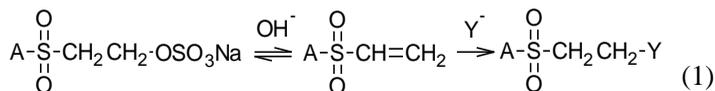
Anualmente, são produzidos mais de sete milhões de toneladas de corantes. Desse total, estima-se que 10 a 15 % são descartados como efluentes na indústria têxtil. Muitos corantes são considerados potencialmente tóxicos e sua exposição no meio ambiente pode causar vários problemas. O lançamento de efluentes em corpos d'água pode resultar em efeitos adversos para organismos aquáticos, em virtude do aumento da carga orgânica. Além disso, mesmo a baixas concentrações, os corantes reduzem a penetração de luz nos corpos d'água, o que dificulta a fotossíntese dos organismos subaquáticos (ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002; NCIBI; MAHJOUR; SEFFEN, 2007; SEMERARO et al., 2015).

Segundo Guaratini e Zaroni (2000), os corantes são classificados de acordo com a estrutura química e método de fixação à fibra. Os principais grupos de corantes são os reativos, diretos, azoicos, ácidos, dispersos, pré-metalizados, corantes à cuba e de enxofre. Uma vez que o presente trabalho utiliza corante reativo para os testes adsorptivos, foi realizada uma revisão bibliográfica aprofundada acerca deste.

### 2.1.1 Corantes reativos

Os corantes reativos representam cerca de 60 % dos corantes utilizados no mundo, sendo extensivamente empregados no tingimento de fibras têxteis. Esta classe de corante contém grupo eletrolítico que forma ligação com os grupos hidroxila (para fibras celulósicas ou proteicas), grupos amino (fibras proteicas e poliamidas), além do grupo tiol presente nas fibras proteicas. Os principais corantes reativos contêm os grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila e as funções azo e antraquinona como grupos cromóforos (AL-DEGS, 2000; GUARATINI; ZANONI, 2000).

O mecanismo de fixação do corante à fibra difere de acordo com o grupo reativo utilizado. Os grupos sulfonados apresentam dupla ligação que interage com grupos nucleofílicos da fibra através do mecanismo de adição nucleofílica. Outro grupo, formado pela clorotriazinila, possui anel heteroaromático halogenado que interage com a fibra pelo mecanismo de substituição nucleofílica. As Equações (1) e (2), de acordo com Shao et al. (2014) representam, respectivamente, a reações de adição e substituição nucleofílicas de cada grupo reativo, onde A é o cromóforo e Y são os grupos nucleofílicos presente nas fibras.



O tingimento com este tipo de corante ocorre a partir da ligação covalente entre a fibra e o corante, sob condições de pH alcalino e alta temperatura. Nesse processo, o grupo reativo interage com a hidroxila da celulose. Entretanto, hidroxilas presentes no banho de tingimento competem com o substrato de celulose, resultando em corante hidrolisado que não apresenta mais interação com a fibra (AL-DEGS, 2000; SANTOS; VÍLAR; BOAVENTURA, 2008).

Existem ainda corantes que apresentam dois ou mais grupos reativos. São conhecidos como corantes reativos poli funcionais. A presença de vários grupos reativos na molécula aumenta a eficiência de fixação do corante na fibra, conseqüentemente diminuindo a quantidade de efluente gerado (MOUSA, 2007; MORRIS; LEWIS; BROADBENT, 2008; KHATRI et al., 2015).

## 2.2 EFLUENTES TÊXTEIS E TIPOS DE TRATAMENTOS

A indústria de tingimento de fios e tecidos é uma grande consumidora de água e como consequência gera grandes volumes de efluentes. Sua composição é variada devido ao beneficiamento de diferentes tipos de substratos e corantes disponíveis comercialmente, além das tendências de moda, que variam a cada estação. Esses efluentes apresentam como característica uma alta concentração de matéria orgânica, pH variável, elevada temperatura e turbidez (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012; SANTOS; BOAVENTURA, 2015).

Os efluentes da indústria têxtil apresentam substâncias orgânicas que podem causar vários problemas ambientais se não tratadas adequadamente. Parte dessas substâncias são biodegradáveis, porém ao ser lançada em corpos d'água, consomem o oxigênio dissolvido na água, interferindo de forma adversa o ecossistema local (BROADBENT, 2001). Os corantes têxteis são soluções químicas facilmente detectáveis por simples visualização, mesmo a concentrações extremamente baixas, da ordem de 1 ppm (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Há vários processos de tratamento de efluentes têxteis disponíveis na literatura, basicamente divididos em três grupos: processos físico-químicos (coagulação, adsorção, troca iônica, filtração, etc.), processos de oxidação avançados (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fenton, ultrassom, eletrofloculação, radiação ionizante, etc.), bem como biológicos (lodo ativado, degradação aeróbica, anaeróbica, biofiltração, etc.) (SLOKAR; MAJCNEN LE MARECHAL, 1998; BADANI et al., 2005; HAI; YAMAMOTO; FUKUSHI, 2007; YOU; TENG, 2009; DE JAGER; SHELDON; EDWARDS, 2014).

O processo de tratamento de efluente têxtil considerado convencional, ou seja, baseado em fenômenos de precipitação e coagulação, acompanhados por tratamento biológico tipo lodo ativado, permite uma remoção próxima de 80 % da concentração de corantes (KUNZ et al., 2002). Para remoções maiores, outras formas de tratamento devem ser utilizadas. Nesse sentido, os processos adsorptivos são viáveis economicamente por serem capaz de tratar o efluente têxtil mesmo em baixas concentrações de corante (EREN; ACAR, 2006; GULNAZ; KAYA; DINCER, 2006; KIM et al., 2015).

### 2.3 RESÍDUOS SÓLIDOS NA INDÚSTRIA TÊXTEL E DE CONFECÇÃO

A indústria têxtil é uma grande geradora de resíduos sólidos, tais como retalhos de tecidos, embalagens de insumos e matérias primas, materiais de escritório e refeitório, resíduos de varrição, cinzas de caldeira e lodo de sistemas de tratamento de efluentes (AVELAR, 2012). Estima-se que a quantidade de resíduo gerado ao longo da cadeia de processamento de uma indústria têxtil representa 12 % da capacidade produtiva da empresa. O volume de resíduos varia com relação ao tipo, tamanho, natureza e eficiência dos equipamentos utilizados, além da eficácia dos sistemas de tratamento de efluentes e de controle de emissões atmosféricas (BASTIAN; ROCCO, 2009; ALTUN, 2012).

Segundo Briga-Sá et al. (2013), roupas, tecidos e fios estão entres os mais comuns tipos de resíduos gerados na indústria da confecção. Nesse processo, são utilizadas diferentes composições de fibras para a preparação de uma peça do vestuário. Considerando que o resíduo resulta do processo de vestuário, em que há uma otimização da preparação do tecido, resíduos com diferentes tamanhos, forma e composição serão gerados nesse processo, o que pode aumentar a dificuldade de estudar possíveis aplicações de resíduos têxteis.

Várias aplicações são possíveis para a reutilização de fibras têxteis, inclusive na própria cadeia de processamento. Além do uso na preparação de adsorventes, retalhos podem ser reaproveitados, sem necessidade de reprocesso, como material de enchimento para colchões, travesseiros e casacos (ALTUN, 2012). Tecidos com alta capacidade de absorção de óleos são muito utilizados na fabricação de estopas para higienização na indústria metal mecânica, postos de combustíveis e oficinas automotivas. Os retalhos podem ainda ser convertidos para novamente fibras a partir de processos mecânicos de corte, retalhamento e cardagem (HAWLEY, 2006). Estas fibras reprocessadas podem ser

introduzidas novamente no mercado como matérias primas dando continuidade a um novo processo de industrialização.

Na indústria têxtil é gerado uma grande quantidade de lodo proveniente dos processos de tratamento de efluentes. O lodo têxtil é normalmente composto por altos teores de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, podendo conter, inclusive, metais pesados (AVELAR et al., 2016). Vários estudos relacionam sua aplicação como adsorvente (GULNAZ; KAYA; DINCER, 2006; VASQUES et al., 2009; KACAN, 2016; SONAI et al., 2016; SOHAIMI et al., 2017). Além disso, outros estudos relatam o uso de lodo têxtil na agricultura e na construção civil (BALASUBRAMANIAN et al., 2006; ROSA et al., 2007).

Com relação aos retalhos e lodo têxtil, são matérias com alto teor de carbono e podem ser utilizados métodos térmicos para o tratamento. Nesses casos, destacam-se a gaseificação, incineração e pirólise (GRIECO; BALDI, 2012). A grande vantagem dos métodos térmicos é relacionada à capacidade de conversão do resíduo em calor ou energia elétrica. O tratamento térmico de resíduos no Brasil é regulamentado através da Resolução 316 Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2002).

Outro resíduo gerado em grandes quantidades numa indústria têxtil são as cinzas de caldeira (ROSA et al., 2007). Diversos trabalhos pesquisam sobre o uso de cinzas como adsorvente (CETIN; PEHLIVAN, 2007; VISA; ISAC; DUTA, 2012; NORRIS et al., 2015; RUIZ et al., 2017). As cinzas também podem ser utilizadas na correção do solo e como constituinte para a produção de asfalto, cimento e concreto (FERREIRA; RIBEIRO; OTTOSEN, 2003).

## 2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação em que determinados componentes de uma fase fluida, seja esta líquida ou gasosa, se transferem para a superfície de um sólido. Devido à elevada afinidade do adsorvente por compostos específicos, estes são atraídos para o sólido onde ocorre ligação por diferentes mecanismos. O processo de adsorção ocorre fundamentalmente no interior de partículas sólidas, em pontos específicos localizados na parede dos sólidos. Em razão disto, a maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos (RUTHVEN, 1984; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998).

O fenômeno de adsorção está relacionado ao resultado do balanceamento de forças moleculares presentes na superfície sólida. Quando um sólido entra em contato com um líquido ou gás, ocorre

interação entre campos de força. O fenômeno pode ocorrer de duas maneiras: adsorção física ou química, também conhecido como fisissorção e quimissorção, respectivamente. A adsorção física ocorre através de interação de forças, relativamente fracas, de Van der Waals. A adsorção química, em contrapartida envolve o compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Neste último caso, a interação entre o adsorvato e adsorvente é essencialmente uma ligação química, portanto, muito mais forte que a adsorção física (BANSAL; GOYAL, 2005). O Quadro 1 contém as principais diferenças entre os dois fenômenos.

Quadro 1 – Diferença entre adsorção física e química.

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixa entalpia de adsorção ( $< 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )	Alta entalpia de adsorção ( $40-400 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Estritamente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Possível dissociação das espécies adsorvidas
Ocorre apenas a baixas temperaturas	Ocorre em larga faixa de temperatura
Reversível	Pode ser irreversível
Baixa energia de ativação ( $< 4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )	Alta energia de ativação ( $8,4-83,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )
Sem transferência eletrônica	Formação de ligação química

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984) e Bansal e Goyal (2005).

De acordo com Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998), a quimissorção do oxigênio ocorre nas regiões de insaturação do átomo de carbono presente na estrutura da molécula, onde estão presentes alta concentrações de elétrons despareados. Além disso, a quimissorção se eleva com o aumento da temperatura.

A efetividade de adsorção está altamente relacionada com a área de superfície. Adsorventes podem ser produzidos com área de superfície variando entre  $100-3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Entretanto, para a maioria das aplicações práticas, a área de superfície se encontra na faixa de  $300-1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Para ser considerado comercialmente atraente, o adsorvente deve possuir cinco características (COULSON; RICHARDSON, 2002):

- a) Alta área de superfície interna;

- b) Os poros devem ter abertura suficiente para que as moléculas de adsorvato consigam acessar os sítios ativos. O tamanho do poro adequado aumenta a seletividade da molécula que se deseja adsorver.
- c) Alta capacidade de recuperação;
- d) Manter sua capacidade adsortiva estável após sua recuperação;
- e) Resistência capaz de manter as propriedades mecânicas no manuseio e vibrações.

### 2.4.1 Cinética de adsorção

O processo de adsorção envolve uma série de resistências à transferência de massa e calor que limitam a taxa de adsorção. Os modelos cinéticos de adsorção avaliam a taxa de captura do adsorvato pelo adsorvente, parâmetro fundamental para controle do tempo de residência de um determinado sistema de adsorção. Os modelos permitem estudar os diferentes parâmetros físico-químicos que influenciam na cinética de adsorção, como concentração, temperatura e pH. Desse modo, o controle cinético do sistema é importante para o dimensionamento de plantas de adsorção (HO; MCKAY, 1999; KALAVATHY et al., 2005). Entre vários disponíveis na literatura, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem serão abordados no presente trabalho.

#### 2.4.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, também conhecido como equação de Lagergren (1898 apud HO; MCKAY, 1999), foi publicado a partir de estudos de adsorção de ácido oxálico e malônico em carvão. É comumente usada para descrever a adsorção de soluto em meio líquido (HO, 2004). O modelo é representado pela Equação (3).

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

onde:

- q            Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );
- $q_e$         Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );
- $k_1$         Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

t Tempo de adsorção (min).

A equação é particularmente útil para os estágios iniciais, nos quais a adsorção é mais rápida, porém pode apresentar problemas de ajustes se usada para descrever todo o processo de adsorção. Erros de ajustes tendem ser maiores quando a difusão no poro não é a única etapa limitante do processo, como sugerido pelo modelo (HO, 2004; EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010).

#### 2.4.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) considera que a etapa limitante do processo é a adsorção no sólido, envolvendo atrações eletrostáticas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO; MCKAY, 1998). O modelo é representado pela Equação (4). De forma a melhor estudar os efeitos iniciais da cinética de adsorção, é importante calcular a velocidade de adsorção, definida conforme a Equação (5).

$$q = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (4)$$

$$h = \left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} = k_2 \cdot q_e^2 \quad (5)$$

onde:

$k_2$  Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );

$h$  Velocidade inicial de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );

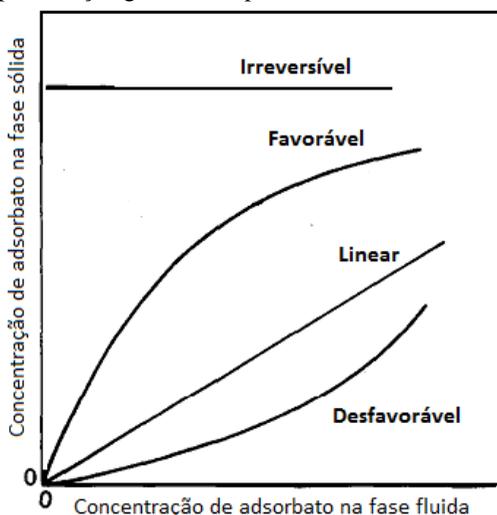
$t$  Tempo de adsorção (min).

#### 2.4.2 Equilíbrio de adsorção

A isoterma de adsorção é uma relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e das partículas de adsorvente, a uma temperatura constante. A Figura 1 apresenta as formas de isotermas mais comuns. A isoterma linear passa pela origem dos eixos coordenados e sua quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvente no fluido. As isotermas com a forma convexa são do tipo favoráveis, nestes casos, altas taxas de remoção de componentes da fase fluida são encontradas mesmo a baixas concentração de adsorvente. O

inverso ocorre com as isotermas de forma côncava e são características de processos com baixa eficiência. Um caso extremo de isoterma extremamente favorável é a adsorção irreversível, neste caso a quantidade adsorvida é praticamente independente da concentração de adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998).

Figura 1 – Representação gráfica de tipos de isotermas.



Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1998).

Na literatura científica, são encontrados vários tipos de modelos matemáticos que descrevem os fenômenos de adsorção. Os modelos de Freundlich, Langmuir e BET são modelos clássicos, amplamente conhecidos e utilizados.

#### 2.4.2.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é um modelo empírico que considera o adsorvente como uma superfície heterogênea e fornece uma relação de equilíbrio baseado em adsorção multicamada. É muito útil para ajustar aos dados de sistema de adsorção física e é particularmente útil para soluções líquidas (NG et al., 2002; KALAVATHY et al., 2005). O modelo é representado pela Equação (6).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

onde:

- $q_e$  Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );
- $n$  Parâmetro empírico da equação de Freundlich (adimensional);
- $C_e$  Concentração de equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );
- $K_F$  Indicador da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich [ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ ].

Os parâmetros empíricos do modelo de Freundlich,  $K_F$  e  $n$  relacionam a capacidade de adsorção em multicamada e intensidade de adsorção, respectivamente. Baixos valores de  $n$  indicam uma alta variação da efetividade de adsorção em função da concentração de equilíbrio (NG et al., 2002; KALAVATHY et al., 2005). O parâmetro  $n$  está relacionado com a intensidade de adsorção. O termo  $1/n$  é denominado fator de heterogeneidade, sua faixa de valores pode variar de 0 até 1, sendo que quanto mais heterogênea a superfície do adsorvente, mais próximo do valor nulo (MCKAY, 1995).

#### 2.4.2.2 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir (1918) é um dos modelos mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção em monocamada. É muito popular devido à sua simplicidade e facilidade de aplicação (EPSTEIN et al., 2015). O modelo é baseado em quatro hipóteses, descritas por Ruthven (1984):

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios ativos;
  - Cada sítio pode adsorver uma única molécula;
  - Todos sítios são energeticamente equivalentes;
  - Não há interações entre moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.
- A capacidade de adsorção é dada pela Equação (7).

$$q_e = q_m \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

onde:

- $q_e$  Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de

	adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );
$q_m$	Quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );
$C_e$	Concentração de equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );
$K_L$	Constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

Hall et al. (1966) apresentaram uma análise adimensional do modelo de Langmuir, a partir do fator de separação  $R_L$ , capaz de definir o comportamento do equilíbrio de adsorção para cada sistema estudado, conforme apresentado pela Equação (8) e Quadro 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (8)$$

Quadro 2 – Fator de separação e tipo de isoterma.

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

Fonte: Hall et al. (1966).

#### 2.4.2.3 Isoterma de BET

Brunauer, Emmett e Teller (1938) desenvolveram um modelo baseado no conceito de adsorção em multicamadas. O modelo apresenta uma teoria similar à isoterma de Langmuir, em que a molécula adsorvida não se move ao longo da superfície e não exerce força lateral em moléculas adjacentes na mesma camada. A primeira camada de adsorção ocorre na superfície do sólido, cada molécula adsorvida funciona como um sítio ativo para a camada sequencial (RUTHVEN, 1984). A isoterma de BET é apresentada na Equação (9).

$$\frac{V_A}{V_m} = \frac{b \cdot (P/P_S)}{[1 - (P/P_S)][1 - (P/P_S) + b(P/P_S)]} \quad (9)$$

onde:

$V_A$  Volume de adsorvato por unidade de massa de adsorvente ( $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ );

- $V_m$  Volume de adsorvato na monocamada por unidade de massa de adsorvente ( $m^3.kg^{-1}$ );  
 $b$  Constante de BET relacionada ao calor de adsorção (adimensional);  
 $P$  Pressão de equilíbrio (Pa);  
 $P_s$  Pressão de vapor saturado (Pa).

O ajuste dos dados de equilíbrio à equação de BET é particularmente útil para a determinação da área de superfície do adsorvente, usualmente realizado em experimentos com nitrogênio a 77 K como adsorbato (ADAMSON; GAST, 1997). A partir do conhecimento do volume de adsorbato na monocamada, pode ser calculada a área de superfície, utilizando a Equação (10) (COULSON; RICHARDSON, 2002).

$$S_{BET} = V_m \cdot \rho \cdot N \cdot A / M \quad (10)$$

onde:

- $S_{BET}$  Área de superfície calculada pelo modelo BET ( $m^2.g^{-1}$ )  
 $\rho$  Massa específica do adsorvato ( $kg.m^{-3}$ );  
 $N$  Número de Avogadro ( $mol^{-1}$ );  
 $A$  Área ocupada por uma molécula adsorvida ( $nm^2$ );  
 $M$  Massa molecular do adsorvato ( $g.mol^{-1}$ ).

A área ocupada por uma molécula adsorvida é um parâmetro dependente do adsorvato utilizado e das características do adsorvente. Esse parâmetro é variável para cada superfície adsorvida (ROUQUEROL et al., 1999). A Tabela 1 apresenta os valores do parâmetro habitualmente adotado para os cálculos de área de superfície, dependente do tipo de adsorvato e temperatura.

Tabela 1 – Área molecular de adsorvatos.

<b>Adsorvato</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Área molecular (<math>nm^2</math>)</b>
Nitrogênio	77	0,162
Argônio	77	0,138
Criptônio	77	0,202
Xenônio	77	0,170
Oxigênio	77	0,141
Dióxido de carbono	195	0,210
n-Butano	273	0,430
Benzeno	293	0,430

Fonte: Rouquerol et al. (1999).

### 2.4.3 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos são importantes para melhor avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Desta forma, a Energia de ativação ( $E_a$ ) é um importante parâmetro termodinâmico para determinação da dependência da temperatura com a velocidade de reação. É definida como a energia necessária para que haja interação entre o adsorvente e adsorvato (SAHA; CHOWDHURY, 2011). A  $E_a$  pode ser mensurada a partir de ensaios de adsorção em diferentes temperaturas utilizando a Equação (11), conhecida equação de Arrhenius na forma linearizada.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (11)$$

onde:

$k_0$	Fator de frequência;
$k$	Taxa de adsorção;
$R$	Constante universal dos gases ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ );
$T$	Temperatura absoluta (K);
$E_a$	Energia de ativação ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ).

A magnitude da  $E_a$  é útil para identificar o tipo de adsorção. A fisissorção é caracterizada pela reversibilidade e por alcançar rapidamente o equilíbrio, a  $E_a$  neste caso apresenta baixa magnitude, usualmente valores abaixo de  $4,2 kJ \cdot mol^{-1}$ . A quimissorção é específica e com forças intermoleculares mais fortes que na fisissorção, a  $E_a$  varia fortemente com a temperatura e seu valor fica usualmente entre  $8,4 kJ \cdot mol^{-1}$  e  $83,7 kJ \cdot mol^{-1}$ . Em alguns casos a  $E_a$  pode ser negativa, o que indica que o processo de adsorção é de natureza exotérmica (SAHA; CHOWDHURY, 2011).

A partir de dados de equilíbrio de adsorção, é possível estimar os seguintes parâmetros: variação da entalpia ( $\Delta H^0$ ), variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) e variação da entropia ( $\Delta S^0$ ).

A variação da entalpia do processo de adsorção pode ser calculada experimentalmente com o auxílio da Equação de Van't Hoff, na sua forma integrada entre duas temperaturas  $T_2$  e  $T_1$ , conforme Equação (12) (RUTHVEN, 1984; VILAR, 2006).

$$\Delta H^0 = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left[ \frac{K_2}{K_1} \right] \quad (12)$$

onde:

$K_2$       Constante de equilíbrio na temperatura  $T_2$ ;  
 $K_1$       Constante de equilíbrio na temperatura  $T_1$ .

A variação de entalpia está relacionada com o calor de adsorção e com o equilíbrio do sistema. Se a adsorção for endotérmica,  $\Delta H^0$  é positivo e a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura. O inverso ocorre para processos exotérmicos,  $\Delta H^0$  é negativo e a constante de equilíbrio diminui, com a temperatura (RUTHVEN, 1984; VILAR, 2006).

A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), indica a espontaneidade do processo, dependendo do sinal da variação de  $\Delta G^0$ . Se  $\Delta G^0 < 0$ , o processo de adsorção é favorável e espontâneo, entretanto se o  $\Delta G^0 > 0$ , significa que o processo não é favorável ou espontâneo.  $\Delta G^0$  pode ser relacionado com a constante de adsorção de Langmuir ( $K_L$ ) utilizando a Equação (13) (KALAVATHY et al., 2005).  $K_L$  deve ser adimensionalizado antes de ser calculada a  $\Delta G^0$ , para isto Milonjic (2007) sugere multiplicar a constante pela massa específica da solução.

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_L) \quad (13)$$

Com o conhecimento dos parâmetros citados anteriormente, pode ser calculada a variação da entropia ( $\Delta S^0$ ), através da Equação (14). O parâmetro indica se o mecanismo de adsorção envolve reações do tipo associativas ou dissociativas.  $\Delta S^0$  negativo indica um mecanismo de associação. Nesse caso, a adsorção tende a formação de um complexo entre adsorvente e adsorvato. Valores negativos também podem indicar que não houve modificações significativas na estrutura do adsorvente. Valores positivos de  $\Delta S^0$  indicam que o processo de adsorção envolve algum mecanismo de dissociação. Nesses casos a adsorção tende a ser favorável a baixas temperaturas (SAHA; CHOWDHURY, 2011).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (14)$$

## 2.5 CARACTERÍSTICAS DOS ADSORVENTES

Nesta seção são apresentadas algumas propriedades dos adsorventes, importantes para avaliar a eficiência nos processos de adsorção. No presente trabalho, será apresentado sobre a porosidade, os grupos funcionais e o ponto de carga zero.

### 2.5.1 Porosidade

A estrutura e o tamanho dos poros são propriedades de grande importância no processo de adsorção. É nos poros que se encontram os sítios ativos responsáveis pelo processo de adsorção. As propriedades dos adsorventes estão relacionadas com a morfologia e estrutura química dos poros. Em virtude da importância do assunto, aliado à necessidade de padronização, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) estabeleceu uma classificação de poros, baseado em seu tamanho, morfologia e acessibilidade ao adsorvato (ROUQUEROL et al., 1994, 1999; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A área de superfície de um sólido está intimamente relacionada com a sua estrutura porosa. O conhecimento da área de superfície de um adsorvente é importante para a análise da eficiência de um determinado processo, visto que a capacidade de adsorção de um material depende diretamente de sua área de superfície (BANSAL; GOYAL, 2005).

De acordo com a IUPAC, os poros são classificados em três faixas de valores: microporos, possuem largura menor que 2 nm; macroporos, apresentam largura maior que 50 nm, enquanto os valores intermediários são atribuídos aos mesoporos (SING et al., 1985). A largura se refere a distância entre duas paredes opostas. Como a maioria dos poros possuem forma variável, é comum utilizar a menor distância entre as duas paredes como representativa do tamanho do poro (ROUQUEROL et al., 1999).

Segundo Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998), os microporos são os que mais contribuem para a formação de área de superfície elevada, além de prover alta capacidade de adsorção para moléculas de menores diâmetros, como gases e solventes. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas maiores e, em conjunto com os macroporos, servem como poros transportadores ao interior da partícula e à região microporosa. Na adsorção em fase gasosa é predominante a utilização dos microporos, enquanto os mesoporos são mais importantes para adsorção em fase líquida. (BENADDI et al., 2000; WILLIAMS; REED, 2004).

## 2.5.2 Grupos funcionais

A química superficial de um adsorvente depende do conteúdo de seus heteroátomos (átomos diferentes do carbono). Entre eles são comuns o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Esses elementos são importantes para as características do adsorvente, mas a maior influência é advinda da presença de oxigênio, principalmente quando ligado nas extremidades do adsorvente, pois determinam a carga da superfície, a densidade eletrônica, o comportamento de adsorção e caráter hidrofóbico (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Enquanto compostos como enxofre e nitrogênio ligados na superfície geralmente são de origem do próprio material, o oxigênio pode ser também ligado durante o processo de síntese do adsorvente. O oxigênio é quimissorvido no aquecimento do material carbonoso ou em contato com utilização de reagentes oxidantes. Os óxidos formados nas reações apresentam efeito pronunciado nas propriedades superficiais do adsorvente. O oxigênio pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares àqueles conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002).

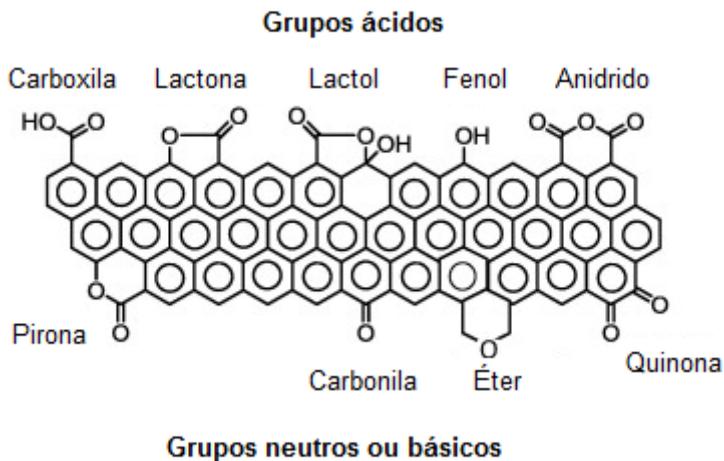
A natureza da estrutura carbono-oxigênio não foi completamente estabelecida, porém os resultados de diversos estudos com diferentes técnicas experimentais concluíram que há variados tipos de grupos funcionais de oxigênio, como apresentado na Figura 2. O conjunto destes grupos funcionais garantem ao adsorvente o seu caráter ácido-base (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

Segundo Li et al. (2011), os grupos funcionais supracitados podem ser divididos em dois tipos. Um são os grupos ácidos, incluído carboxila, lactona, lactol, fenol e anidrido, enquanto os restantes são neutros ou básicos. Neste caso, incluem quinona, éter, carbonila e pirona. A concentração e distribuição desses diferentes grupos possui impacto na eficiência de adsorção do adsorvente. Consequentemente, métodos precisos para caracterização qualitativa e quantitativa dos grupos superficiais são de elevada importância. De acordo com Lopez-Ramon et al. (1999), o caráter básico está relacionado à existência de regiões ricas em elétrons tipo  $\pi$  que atuam como bases de Lewis.

Há diversas técnicas presentes na literatura para a caracterização dos grupos funcionais, através de métodos titulométricos, espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS), espectrometria no infra vermelho, dessorção em temperatura programada acoplada com espectrometria de massa e absorção de raio X. Todos os métodos apresentam limitações,

especialmente para a quantificação de diferentes grupos funcionais (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010; LI et al., 2011).

Figura 2 – Exemplos de grupos funcionais superficiais.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2011).

Observando que os grupos funcionais superficiais contendo oxigênio apresentam diferentes valores de acidez, Boehm (1994) apresentou um método titulométrico para a análise e quantificação a partir de uma neutralização seletiva. A quantidade dos grupos ácidos pode ser mensurada a partir de sucessivas titulações:  $\text{NaHCO}_3$  neutraliza os grupos carboxílicos,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza os grupos carboxílicos e fenólicos e  $\text{NaOH}$  neutraliza os grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

A análise de grupos funcionais também pode ser realizada a partir de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). É uma técnica de análise de grupos funcionais baseada na medição da energia absorvida para a vibração das ligações químicas presentes no material. Cada ligação química gera bandas características em diferentes frequências, o que torna o método muito útil para análise dos diferentes grupos funcionais (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

### 2.5.3 Ponto de carga zero (PCZ)

O adsorvente carbonoso possui caráter anfótero, ou seja, pode demonstrar tanto características básicas como ácidas. Imerso em uma solução aquosa, o adsorvente desenvolve carga superficial proveniente da dissociação dos grupos funcionais ou da adsorção dos íons da solução. Essa carga é dependente do pH da solução e das características do adsorvente. A carga negativa resulta da dissociação dos grupos funcionais superficiais de oxigênio de caráter ácido, como as carboxilas e fenólicos. A origem da carga superficial básica está relacionada com a presença dos grupos superficiais de características básicas, como as pironas e cromenos, ou ainda a existência de regiões de alta densidade eletrônica que podem atuar como bases de Lewis, aceitando prótons da solução aquosa (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A carga superficial pode ser determinada por métodos electrocinéticos ou titulométricos. O pH na qual a carga superficial é nula é chamado de ponto de carga zero (PCZ). A superfície do adsorvente está carregada positivamente quando o pH da solução é menor que o PCZ, de modo contrário, a superfície é carregada negativamente quando o pH se encontra acima do PCZ (YANG, 2003).

O modo padrão de medir a carga eletrostática superficial é através do potencial zeta, definido como o potencial eletrostático no plano de cisalhamento da partícula. Por sua vez, plano de cisalhamento é definido como uma pequena distância a partir da superfície da partícula. O pH no qual a partícula em suspensão tem carga eletrostática superficial igual a zero é conhecido como ponto isoelétrico (DINGER, 2006). Na prática, para adsorventes carbonosos, o ponto isoelétrico é geralmente próximo, porém abaixo do valor de PCZ (BOEHM, 2002).

O pH do meio controla a carga sobre a superfície do adsorvente e da molécula de adsorvato. Segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006) atrações eletrostáticas ocorrem quando um eletrólito é dissociado ou protonado em solução aquosa sob determinadas condições experimentais. Essas interações que podem ser do tipo atrativa ou repulsiva são fortemente dependentes da carga de superfície do adsorvente e da força iônica da solução. Por outro lado, atrações não eletrostáticas são sempre atrativas, estas incluem as forças de Van de Waals e interações hidrofóbicas.

## 2.6 PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES

Qualquer material com alto teor de carbono, seja de origem animal, vegetal ou mineral, pode ser transformado em adsorvente. Carvão, casca do coco, madeira, turfa e caroço de frutas são materiais comumente usados na manufatura do adsorvente. O mecanismo para transformação do material carbonáceo em adsorvente consiste basicamente em dois processos: pirólise do precursor e ativação. O processo de ativação, inclusive, pode ser do tipo químico ou físico. A escolha do mecanismo depende do material precursor e das características almejadas para o adsorvente (MOHAMMAD-KHAH; ANSARI, 2009; NAHIL; WILLIAMS, 2010).

Na pirólise, ocorre a decomposição térmica da amostra em uma atmosfera inerte ou vácuo, em temperatura geralmente superior a 400°C. Essa etapa de preparação tem o objetivo de remover materiais voláteis e iniciar a formação de poros. Nessa etapa, pode ocorrer a formação de material carbonoso dentro dos poros, o qual deve ser removido na etapa de ativação. O processo de pirólise resulta na perda de água, dióxido de carbono e várias moléculas orgânicas (álcoois, cetonas, ácidos, entre outras), seguido de um aumento progressivo na razão carbono/hidrogênio e carbono/oxigênio. Nesse processo, alguns heteroátomos (O, H, Cl, N, S, etc.), podem permanecer quimicamente ligados e formam complexos na superfície do material, o que influencia diretamente na reatividade e seletividade do adsorvente (RUTHVEN, 1984; THOMAS; CRITTENDEN, 1998; ROUQUEROL et al., 1999; VASQUES, 2012).

O material pirolisado apresenta diferentes características de acordo com diversos parâmetros, entre eles: o tipo de material precursor, a taxa de aquecimento, a temperatura final de pirólise e o método de impregnação. Adsorventes carbonosos, produzidos a partir de fibras têxteis, apresentam estruturas essencialmente microporosas, embora os mesoporos são passíveis de serem produzidos, sobretudo em determinados métodos de ativação química. O volume dos poros também é dependente das dimensões do agente ativador, reagentes cujas moléculas são menores, tendem a produzir adsorventes com diâmetro médio de poros reduzidos. Baixas taxas de aquecimento aliadas a altas temperaturas e longos períodos de impregnação favorecem a obtenção de um material pirolisado com porosidade uniforme (PASTOR et al., 1999; HUIDOBRO; PASTOR; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2001; CHEN et al., 2013).

### 2.6.1 Ativação física

A ativação física, ou térmica, consiste na remoção de átomos de carbono na estrutura porosa a partir da decomposição térmica a altas temperaturas (usualmente acima de 800 °C) e injeção de uma corrente gasosa oxidante. É comumente utilizado vapor d'água, gás carbônico ou mistura de ambos como agentes ativadores. A reação do carbono com estes gases é do tipo endotérmica, portanto de fácil controle. Essa etapa ocasiona tanto a formação de poros quanto o alargamento daqueles previamente criados na etapa de pirólise. Dióxido de carbono e vapor d'água são ambos oxidantes fracos na faixa de temperatura de 800-950 °C. Essas correntes gasosas eliminam átomos de carbono do material pirolisado, de forma seletiva no interior da partícula, com a subsequente formação de porosidade (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO; GONZÁLEZ, 1995; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Segundo Alcañiz-Monge et al. (1994) a ativação com vapor d'água produz um adsorvente com poros maiores, se comparado ao CO<sub>2</sub>. Esta diferença ocorre pelo fato de que o CO<sub>2</sub> possui coeficiente de difusão maior que o vapor. Portanto, possui melhor acesso aos microporos presentes no interior da estrutura, enquanto a ativação com vapor é limitada na região próxima à superfície.

### 2.6.2 Ativação química

Ativação química é o termo comumente utilizado para o tratamento da amostra com algum agente químico, podendo ser realizado antes ou depois do processo de pirólise. O agente ativador impregnado na partícula inibe a contração do material com o aumento da temperatura, o que proporciona uma melhor distribuição do volume dos poros. Na literatura científica, são propostos muitos reagentes para o processo de ativação: hidróxido de sódio, cloreto de alumínio, cloreto de magnésio, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, ácido fosfórico, entre outros. Dentre estes apresentados, os três últimos são comumente utilizados em escala industrial (LILLO-RÓDENAS et al., 2001; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010).

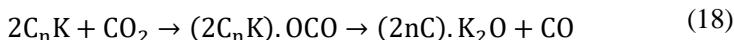
Na ativação química, os precursores são impregnados com reagentes químicos em diferentes proporções. Comparado à ativação física, o processo oferece uma série de vantagens, com a possibilidade de realização do processo de pirólise e ativação em uma única etapa,

baixa temperatura e tempo de ativação e estrutura porosa controlada. Os agentes ativadores são substâncias com propriedade dehidrogenadoras que inibem a formação do alcatrão bem como reduzem a produção de outros compostos voláteis. A desvantagem do método é devida a necessidade de adicionar uma etapa de lavagem do material, para prover a remoção de impurezas presentes no agente ativador (LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010).

### 2.6.2.1 Ativação com carbonato de potássio

Das diversas substâncias comumente utilizadas como agentes ativadores, os hidróxidos álcalis possuem a desvantagem de apresentarem alta corrosividade. O cloreto de zinco apresenta efeitos adversos ao meio ambiente, assim como agentes ativadores com fósforo, como o ácido fosfórico e fosfato de amônio dibásico, que causam a eutrofização dos corpos d'água. Nesse cenário, carbonato de potássio é um promissor agente ativador, pois não é considerado um composto nocivo, inclusive é frequentemente utilizado como aditivo em alimentos (ADINATA; WAN DAUD; AROUA, 2007; MOHAMMAD-KHAH; ANSARI, 2009; MESTRE et al., 2011)

Os sais de metais alcalinos funcionam como catalisadores da matriz carbonácea, durante o processo de gaseificação sob atmosfera inerte. O mecanismo de ativação com  $K_2CO_3$  a partir de reações cíclicas que envolvem a formação de compostos intermediários do tipo  $C_nK$ , indicado pelas Equações (15)-(19) (WEN, 1980; MCKEE, 1983; DENG et al., 2010).



Gurten et al. (2012) estudaram a preparação de adsorvente a partir de resíduos de chá ativado com  $K_2CO_3$  em diferentes temperaturas de pirólise. A área de superfície obtida variou de  $19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  em pirólise à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  aumentando gradativamente até alcançar  $1722 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  em  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . O fator de impregnação ótimo foi de 1,0, definido pela razão entre a

massa de  $K_2CO_3$  e a massa do precursor. A fração de microporos foi de 9 % para pirólise a 400 °C, elevando bruscamente para 72 % em 500 °C. Acima desse valor, a microporosidade aumentou de forma gradativa até 800 °C, porém o percentual de mesoporos volta a crescer em 900 °C em virtude da fusão de microporos.

## 2.7 FIBRAS TÊXTEIS

Fibra têxtil é a matéria-prima de aspecto filamentososo do qual são fabricados os fios e tecidos. São caracterizadas pela flexibilidade, finura e por apresentar grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, características consideradas importantes para aplicações em processos têxteis. As fibras podem ser classificadas conforme sua origem: naturais ou não-naturais, as fibras não-naturais subdivididas em artificiais e sintéticas (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

As fibras naturais têm sua origem animal, vegetal ou mineral. Desse grupo, as mais utilizadas são algodão, lã, seda e linho. As fibras artificiais recebem esse nome pois são fabricadas a partir do processamento químico de uma matéria-prima natural, como a celulose obtida das plantas ou a proteína dos animais. Nesse grupo destaca-se o rayon e a viscose. Por último, as fibras sintéticas são originárias da indústria petroquímica, podendo-se destacar, entre outras, o poliéster, o náilon e o acrílico (ROMERO et al., 1995).

Os componentes básicos das fibras naturais são materiais carbonosos, como a celulose, hemicelulose e lignina. Outras substâncias como a pectina, ceras e substâncias solúveis em água, podem ser encontradas e são usualmente denominadas de impurezas. A

Tabela 2 apresenta a composição química aproximada de diferentes fibras naturais. As características das fibras podem variar em função da espécie, condições climáticas, solo entre outros fatores. Considerando os principais constituintes da composição química, essas fibras também são conhecidas como fibras lignocelulósicas (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

Tabela 2 – Composição mássica das principais fibras naturais.

<b>Fibra</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Pectina (%)</b>
Algodão	92	6	-	<1
Cânhamo	74	18	4	1
Coco	43	<1	45	4
Juta	72	13	13	-
Linho	81	14	3	4
Palha	40	28	17	8
Rami	76	15	1	2
Sisal	73	13	11	2

Fonte: Mwaikambo e Ansell (2002).

A celulose é um polissacarídeo semicristalino com elevada quantidade de grupos hidroxilas que conferem características hidrofílicas à fibra. Hemicelulose são polímeros amorfos, que interagem com as microfibrilas da celulose por ligação de hidrogênio, favorecendo a elasticidade do material. Devido a sua estrutura elevada de grupos hidroxila e acetila, a hemicelulose é parcialmente solúvel em água e higroscópica. Ligninas são polímeros amorfos derivados de unidades do fenilpropano, com estrutura complexa predominantemente aromática e apresentam a menor capacidade de sorção de água, em comparação com os outros componentes das fibras (WALLENBERGER T.; WESTON, 2004; LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

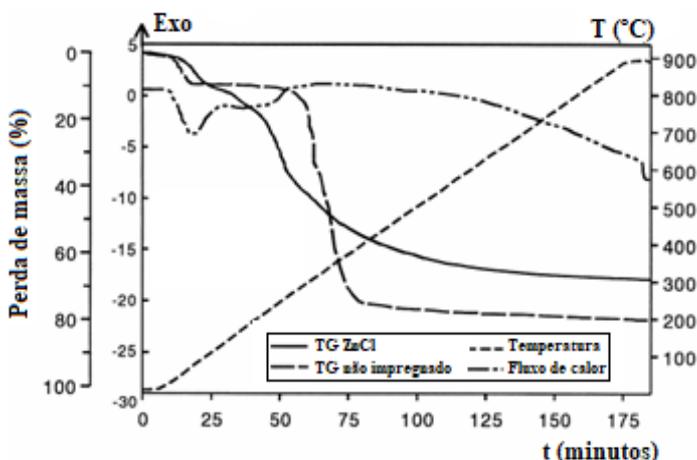
### 2.7.1 Análise termogravimétrica de fibras

Huidobro, Pastor e Rodríguez-Reinoso (2001) realizaram a Análise Termogravimétrica (TGA) da fibra de rayon tratada quimicamente com cloreto de zinco de uma amostra da fibra isenta de impregnação, ilustrada na Figura 3. Observou-se que as duas amostras apresentaram perda de massa na faixa de 100 °C devido à evaporação da água. A amostra não impregnada apresenta variação de massa na faixa compreendida entre 300 e 400 °C. Após esta última temperatura, a taxa de perda de massa é sensivelmente menor. O processo de ativação aumentou o teor de massa sólida residual do adsorvente produzido. No final do processo, as amostras impregnada e não-impregnada apresentaram percentual mássico de 30 e 20 %, respectivamente.

Comportamento semelhante à análise anterior foi encontrado por Rosas et al. (2009). Os autores pesquisaram a preparação de fibras de adsorvente carbonoso de cânhamo utilizando ácido fosfórico e pirólise a

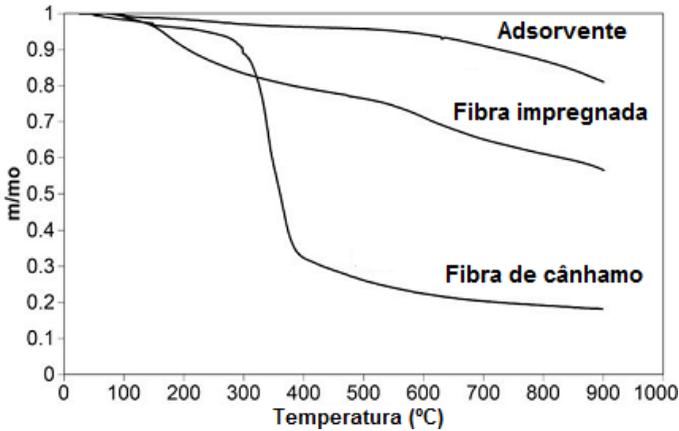
450 °C, a TGA obtida é ilustrada na Figura 4. Uma grande perda de massa é notável para a amostra precursora na faixa de temperaturas entre 350 °C e 400 °C, correspondente à volatilização da celulose. Em contrapartida, a amostra impregnada obteve um caráter contínuo de degradação térmica, com massa sólida superior no final do processo. O ácido fosfórico catalisa a hidrólise das ligações glicosídicas entre a hemicelulose e a celulose, além de quebrar as ligações aril-éter da lignina. Essas reações promovem a liberação de  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  sob baixas temperaturas (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998).

Figura 3 – TGA de fibras de rayon.



Fonte: Adaptado de Huidobro, Pastor e Rodríguez-Reinoso (2001).

Figura 4 – TGA das fibras de cânhamo.

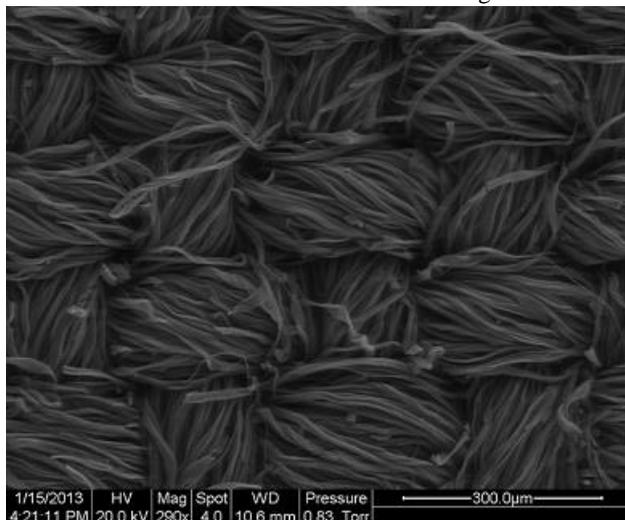


Fonte: Adaptado de Rosas et al. (2009).

### 2.7.2 Fibras utilizadas como adsorvente

Zheng, Zhao e Ye (2014) estudaram a preparação de resíduos de tecidos de algodão, a partir da ativação química, com solução de fosfato de amônio dibásico, e física a partir da injeção de gás carbônico. O estudo resultou em um adsorvente obtido sob condições ótimas de pirólise a 700 °C e ativação a 800 °C, com tempo de 30 min para as duas etapas. O adsorvente preparado apresentou formato de fibras, com área de superfície de 789 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A amostra da fibra adsorvente apresentou um aspecto irregular e áspero, indicando o ataque às fibras durante o processo, porém não suficiente para romper sua estrutura. Observa-se na Figura 5 que o ligamento tela do tecido de algodão permaneceu mesmo após a pirólise e ativação. Ensaio de adsorção para o tratamento de efluente oleoso revelou uma remoção de 80 % de matéria orgânica e 70 % de cor, para uma concentração de adsorvente igual a 6 g.L<sup>-1</sup>.

Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura ilustrando a estrutura de ligamento tela do adsorvente fabricado de tecido de algodão.



Fonte: Zheng, Zhao e Ye (2014).

Chiu e Ng (2012) sintetizaram o adsorvente a partir das fibras de algodão, utilizando cloreto de zinco como agente ativador. O material produzido apresentou aspecto essencialmente microporoso e com alta área de superfície,  $2059,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , sem perder a estrutura fibrosa. Teste de adsorção com corante azul de metileno resultaram em uma capacidade de adsorção de  $597 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , valor considerado elevado. Teste de adsorção de azul de metileno com Filtrasorb 400, um adsorvente largamente utilizado para tratamento de efluente industrial, realizados por El Qada, Allen e Walker (2008), revelaram uma capacidade de adsorção igual a  $455 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , para este adsorvente comercial. Os estudos revelaram a temperatura ótima de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  para ativação. Acima desse valor ocorre a fusão de poros, diminuindo a área de superfície.

Chen et al. (2013) produziram adsorvente carbonoso em pó de fibras de lã utilizando ácido fosfórico, cloreto de zinco e carbonato de potássio como ativadores. Dois métodos foram utilizados: no primeiro a amostra ativada quimicamente foi pirolisada em um forno mufla em temperaturas de  $300, 350, 400, 450$  e  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 1 hora. No segundo caso, a amostra precursora foi previamente pirolisada em atmosfera inerte de nitrogênio em temperatura de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora, em seguida, ativada com carbonato de potássio e novamente colocada em contato com a mufla para segunda etapa de pirólise, em temperaturas

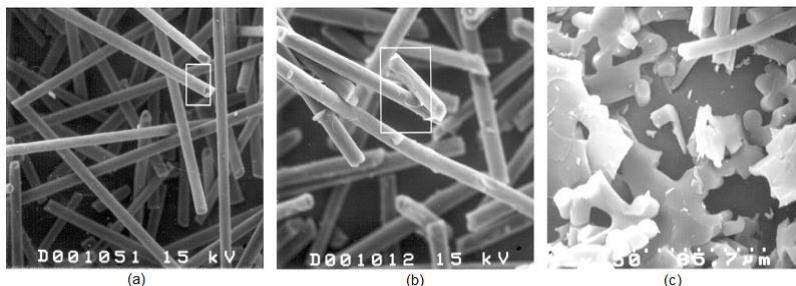
de 400, 500, 600 e 700 °C durante 2 horas. Ensaios do adsorvente preparado revelaram uma capacidade limitada para adsorção com azul de metileno. A maior capacidade de adsorção encontrada foi de 37,93 mg.g<sup>-1</sup>, para o adsorvente preparado em duas etapas, ativação com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> efetuada em temperatura de 600 °C, durante 2 h. As fibras de lã mantiveram seu aspecto tubular mesmo após a etapa de ativação, o que conferiu características únicas ao adsorvente. Em comparação com os três tipos de ativadores utilizados, o carbonato de potássio produziu um adsorvente com maior área de superfície, além de apresentar maior capacidade de adsorção do corante.

Jia et al. (2015) estudaram a produção de adsorvente a partir de resíduos de fibra de seda utilizando a combinação de pré-tratamento com solução de fosfato de amônio dibásico e ativação com KOH. Observou-se que a inserção do pré-tratamento produziu um adsorvente com maior área de superfície. Os autores ainda concluíram que o tempo de ativação longo favorece a criação de mesoporos. Tempos de ativação superiores a 3 h causam a fusão de poros, acarretando na diminuição da área de superfície. O adsorvente apresentou ótimas características com área de superfície igual a 2797 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, na melhor condição, ou seja, pré-tratamento com fosfato de amônio dibásico e ativação com KOH seguido de 3 horas de pirólise a 800 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>. Testes com corante vermelho congo revelaram uma capacidade de adsorção máxima de 512 mg.g<sup>-1</sup>. Esse valor é superior ao encontrado por Purkait et al. (2007), o qual encontrou a capacidade de adsorção igual a 300 mg.g<sup>-1</sup> para o mesmo corante, utilizando adsorvente comercial.

Martín-Gullón et al. (2001) investigaram a diferença do adsorvente produzido a partir de fibras de poliácridonitrila utilizando dois métodos: por ativação química ou física. O adsorvente ativado quimicamente com hidróxido de potássio claramente apresentou maior porosidade e área de superfície. Nas condições ótimas estudadas, o adsorvente apresentou área de superfície igual a 3388 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para o adsorvente ativado quimicamente, enquanto no processo físico (com vapor d'água) este valor foi de 679 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Os autores verificaram que o tratamento químico pode causar a ruptura da estrutura fibrosa. O tratamento químico com fator de impregnação de 3:1 (massa de ativador:massa de amostra), embora tenha apresentado a maior área de superfície, ocasionou a quebra da estrutura fibrosa (Figura 6). A mesma situação não ocorreu em ensaios realizados com fator de impregnação de 1:1. Nesse caso, foi observado que o tratamento não alterou significativamente a estrutura, embora a área de superfície obtida foi de 2023 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Conforme Mestre et al. (2011), quando a ativação ocorre

através do uso de hidróxidos alcalinos ou sais, na maioria dos casos, é observada a desintegração do material precursor para pó.

Figura 6 – MEV das fibras de poliacrilonitrila ativado com vapor (a), KOH 1:1 (b) e KOH 3:1 (c).



Fonte: Martín-Gullón et al. (2001).

Nahil e Williams (2012) realizaram a preparação de adsorvente sob pirólise em atmosfera de nitrogênio em diferentes temperaturas, seguido da ativação física com vapor d'água. O material precursor foi resíduo de fibras acrílicas. A área de superfície do material pirolisado encontrado foi próxima de  $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , sendo que, após a etapa de ativação, o novo valor encontrado foi de  $752 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . O material produzido foi essencialmente microporoso, sendo encontrada maior fração mesoporosa em testes realizados em níveis altos de temperatura. A análise dos grupos superficiais do adsorvente revelou uma concentração maior de grupos básicos, comparada aos ácidos.

## 2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da revisão bibliográfica realizada, destaca-se a importância do processo de adsorção para tratamento de efluentes têxteis, sobretudo a baixas concentrações de corante, onde os processos convencionais de tratamento apresentam baixa eficiência de remoção. Em contrapartida, observa-se que os adsorventes ainda possuem custo elevado, portanto há uma intensa busca por adsorventes de menor custo.

Constata-se que existe uma grande lacuna na literatura sobre este assunto, o que justifica este trabalho. O estado da arte revela a existência de diferentes métodos para produção de adsorvente, entretanto carece de trabalhos relacionados à utilização de resíduos de fibras têxteis como adsorventes utilizando  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como agente ativador. Da revisão bibliográfica realizada, não foi encontrado nenhum artigo que estuda

adsorvente de fibras têxteis preparadas com pirólise a vácuo e ativação com  $K_2CO_3$ .

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais bem como as metodologias empregadas para a realização dos procedimentos experimentais, para a obtenção de um adsorvente a partir de retalhos de tecido plano, sua caracterização e aplicação no tratamento de efluentes têxteis.

#### 3.1 MATERIAIS

O precursor do adsorvente é resíduo de tecido plano, predominantemente de fibras de algodão, oriundos de uma indústria do setor do vestuário localizada no município de Blumenau, estado de Santa Catarina. A amostra, ilustrada na Figura 7, é composta por retalhos de tecidos de diferentes cores e tamanhos. O material precursor recebido foi cortado em pedaços de aproximadamente 8 cm<sup>2</sup>, para melhor acomodação no reator de pirólise.

Figura 7 – Retalhos de tecido utilizados para preparação de adsorventes.



Fonte: O autor.

O corante empregado foi o Preto Remazol Intenso N Gran 150 % da marca DyStar. As características gerais do corante são apresentadas no Quadro 3, enquanto que a Figura 8 apresenta a fórmula estrutural do corante *Reactive Black 5* antes e depois da hidrólise. Na seção 3.5.1 é apresentado o procedimento para hidrolisar o corante.

Para fins de comparação e referência nos processos de adsorção, foi utilizado o adsorvente Carbone 119 da empresa Carbomafra S.A., um carvão ativado comercial comumente utilizado em sistemas de tratamento de efluentes (INDÚSTRIAS QUÍMICAS CARBOMAFRA S.A, 2017).

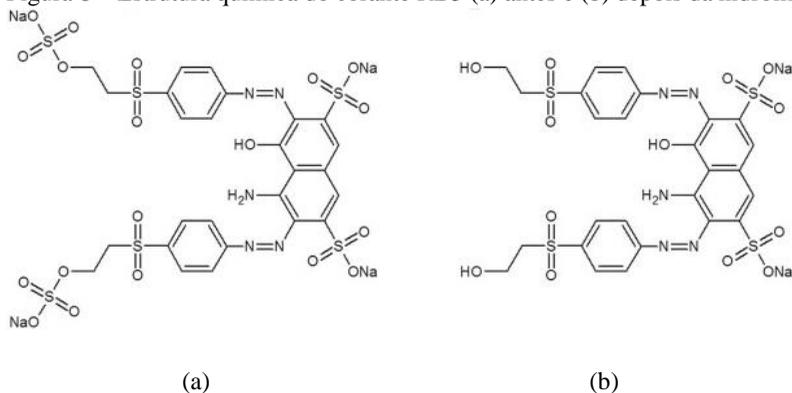
Os reagentes utilizados foram carbonato de potássio anidro PA ACS (Vetec), ácido nítrico PA (Lafan), solução aquosa de hidróxido de sódio 1 M (Lafan), ácido clorídrico PA ACS (Dinâmica), ácido acético PA (Vetec) e nitrato de sódio PA ACS (Vetec).

Quadro 3 – Características do corante utilizado no trabalho.

Corante	Preto Remazol Intenso N Gran 150 %
Color Index	<i>Reactive Black 5 (RB5)</i>
Classe	Reativo
Fórmula Química	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Massa molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )	991,82
Grupo cromóforo	Azo
Grupo reativo	Vinilsulfona

Fonte: DyStar (2002).

Figura 8 – Estrutura química do corante RB5 (a) antes e (b) depois da hidrólise.

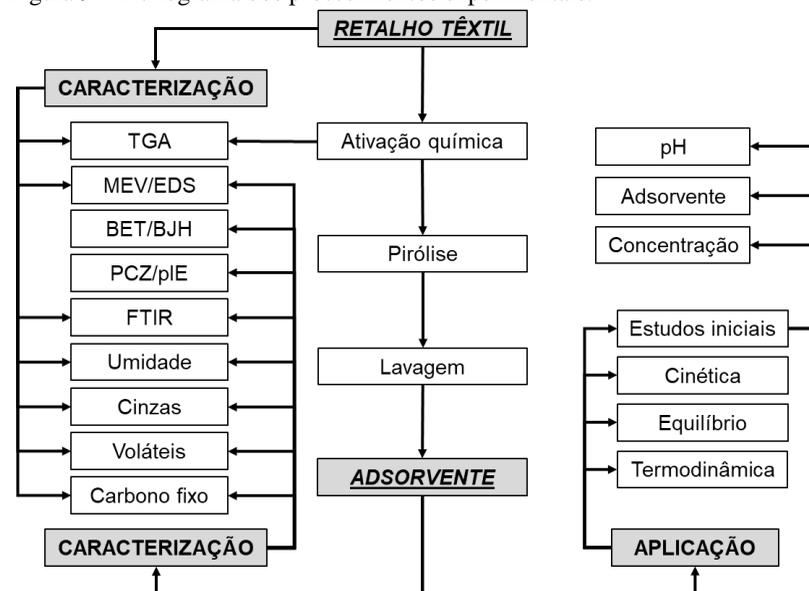


Fonte: Kim et al. (2015).

### 3.2 MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram conduzidos no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) e Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) campus Blumenau e Florianópolis, respectivamente. Experimentos que foram realizados em laboratórios específicos estão relatados na metodologia respectiva. Na Figura 9, é apresentado o fluxograma das principais atividades desenvolvidas neste estudo.

Figura 9 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.



Fonte: O autor.

### 3.3 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE CARBONOSO

A preparação do adsorvente foi realizada a partir da ativação química e pirólise da amostra precursora. Nos tópicos seguintes será apresentado de forma detalhada a metodologia de cada etapa.

#### 3.3.1 Ativação química

A amostra precursora foi submetida ao processo de ativação química utilizando  $K_2CO_3$  como agente impregnante. Este procedimento foi adaptado dos trabalhos de Brum (2010) e Gurten et al. (2012). Em um béquer, misturou-se 30 g da amostra precursora com  $K_2CO_3$  anidro e água destilada na proporção mássica de 1:1:6 (amostra: $K_2CO_3$ :água). A mistura foi imediatamente colocada em estufa de secagem durante 24 h a 110 °C.

#### 3.3.2 Pirólise da amostra

Para realização do processo de pirólise, 30 g de amostra de retalhos, com ou sem ativação química, foram adicionados ao reator de

inox (Figura 10) inserido no interior de um forno mufla. Ao sistema é conectado um condensador, coletor de condensado e borbulhador com solução de hidróxido de sódio 1 M para lavagem dos gases. O processo é mantido em 4 cmHg abaixo da pressão atmosférica com auxílio de uma trompa de vácuo controlada manualmente a partir da leitura em manômetro de mercúrio tipo tubo em U. A Figura 11 apresenta o desenho esquemático do sistema de pirólise.

Figura 10 – Reator com tampa e conector, para a pirólise.



Fonte: O autor.

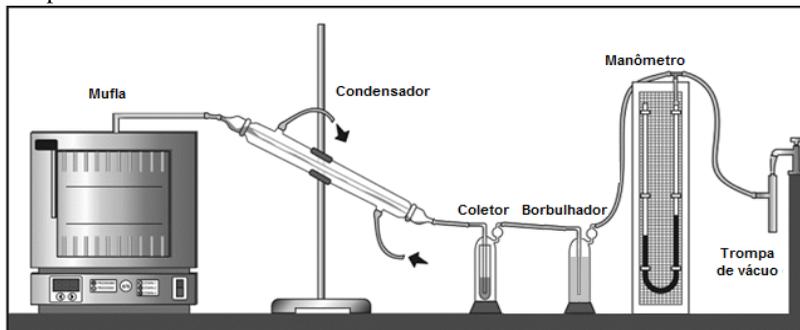
O sistema foi aquecido à uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em todos os ensaios, variando a temperatura de 500 e 700  $^{\circ}\text{C}$  e tempo de pirólise de 70 e 120 min. No início de cada ensaio, o sistema foi mantido em repouso por aproximadamente 5 min, sob vácuo, para retirada do oxigênio presente no reator.

As amostras submetidas ao tratamento térmico foram identificadas por uma sequência de caracteres alfanuméricos, separados por hífen. Iniciando pela letra A, seguido respectivamente do valor da temperatura e tempo de pirólise. A letra K foi adicionada no final da identificação da amostra submetida a ativação química com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados em cada experimento.

No caso das amostras ativadas quimicamente, foi necessário efetuar a lavagem do material pirolisado para remoção de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A lavagem foi executada em papel filtro qualitativo com auxílio de uma bomba de vácuo. Inicialmente foi lavada a amostra com 1 L de ácido

acético 1 M, seguido da adição de água destilada até pH neutro. O material lavado foi seco em estufa à 110 °C por 24 h.

Figura 11 – Desenho esquemático do sistema de pirólise, formado pelo reator de inox inserido na mufla, com condensador, coletor de condensado, borbulhador e trompa de vácuo conectada a uma torneira.



Fonte: Adaptado de Sonai et al. (2016).

Tabela 3 – Experimentos de ativação e pirólise.

Número do experimento	Amostra	Ativação química	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	A-500-120	Não	500	120
2	A-700-120	Não	700	120
3	A-500-70	Não	500	70
4	A-500-70-K	Sim	500	70

Fonte: O autor.

Os ensaios foram realizados de forma sequencial, conforme indicado na Tabela 3. Deste modo, a amostra ativada com  $K_2CO_3$  (experimento 4) foi pirolisada sob condições de temperatura e tempo previamente analisadas a partir dos resultados dos ensaios anteriores (experimentos 1 a 3).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

Os adsorventes preparados tiveram sua caracterização investigada a partir de microscopia eletrônica de varredura, área de superfície, volume de poros, ponto de carga zero, grupos funcionais e análises físico químicas para determinação do teor de carbono fixo. Os retalhos têxteis, na forma *in natura* e ativada, foram caracterizados por análise termogravimétrica.

### 3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica da amostra ativada foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, utilizando um analisador termogravimétrico DTG-60H da marca Shimadzu. Para a amostra precursora *in natura*, a análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química da UFSC utilizando um equipamento de análises térmicas (Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter).

Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas até 750 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A quantidade de amostra utilizada por análise foi de aproximadamente 10 mg.

### 3.4.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o uso do microscópio eletrônico, da marca JEOL, modelo JSM-6390LV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. As amostras foram previamente fixadas em suporte de aço inoxidável com o auxílio de fita de carbono dupla face. As imagens das amostras fixadas e do equipamento utilizado são apresentadas na Figura 12. Realizou-se o recobrimento com ouro, visto que as amostras analisadas não são condutoras.

Figura 12 – Amostras fixadas em suporte metálico e fita de carbono (a); microscópio eletrônico de varredura utilizado (b).



(a)



(b)

Fonte: O autor.

O mesmo equipamento possui Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS) acoplada. Desse modo, foi realizada análise

química elementar em para a amostra precursora e o adsorvente com os melhores resultados obtidos nos experimentos de adsorção.

### 3.4.3 Área de superfície e volume de poros

As análises de área de superfície e distribuição de volume de poros foram realizadas utilizando isoterma de adsorção e dessorção com  $N_2$ . Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Combustíveis, da Universidade de Brasília com o equipamento NovWin da marca Quantachrome Instruments. As amostras foram previamente submetidas ao vácuo, em temperatura de 300 °C por 3 h. As análises foram realizadas com nitrogênio na temperatura de 77,3 K. Realizou-se a comparação entre as amostras de adsorvente e precursora.

A área de superfície foi calculada pelo ajuste ao modelo de equilíbrio de BET, enquanto que o volume de mesoporos e microporos foram quantificados, respectivamente, pelos ajuste aos modelos BJH e DR, de acordo com Benaddi et al. (2000). Os resultados foram expressos como área de superfície ( $S_{BET}$ ), volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ), volume de microporos ( $V_{micro}$ ) e relação de microporos, definido como a fração entre o  $V_{micro}$  e a soma do volume de poros ( $V_{micro} + V_{meso}$ ).

### 3.4.4 Ponto de carga zero (PCZ) e ponto isoelétrico (pIE)

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado a partir do método de adição de sal (MAHMOOD et al., 2011). De acordo com a metodologia descrita, foram preparadas dez soluções de 40 mL de  $NaNO_3$  0,1 M em pH variando entre 2-10. Às soluções, foram misturados 0,2 g do adsorvente em erlenmeyers de 125 mL. O ajuste do pH foi realizado a partir da adição de  $HNO_3$  ou  $NaOH$ . A suspensão foi mantida em temperatura ambiente, durante 24 h sob agitação em *shaker*.

Ao final do processo, foi medido o pH de cada suspensão. Com os dados foi traçado um gráfico da variação do pH (diferença entre o valor medido no fim e início do processo) pelo pH inicial. O PCZ foi determinado a partir da análise gráfica: o pH inicial no ponto em que a variação de pH corta o eixo da abscissa corresponde ao PCZ.

O ponto isoelétrico (pIE) foi determinado a partir das medições de potencial zeta. Uma solução  $3g.L^{-1}$  de material adsorvente em água destilada foi macerada manualmente e transferida para um suporte presente no equipamento, onde foi realizada a varredura para obtenção do potencial zeta em relação ao pH. Durante o teste, o pH foi ajustado a partir de um titulador automático com soluções de  $HCl$  0,1 M e  $NaOH$

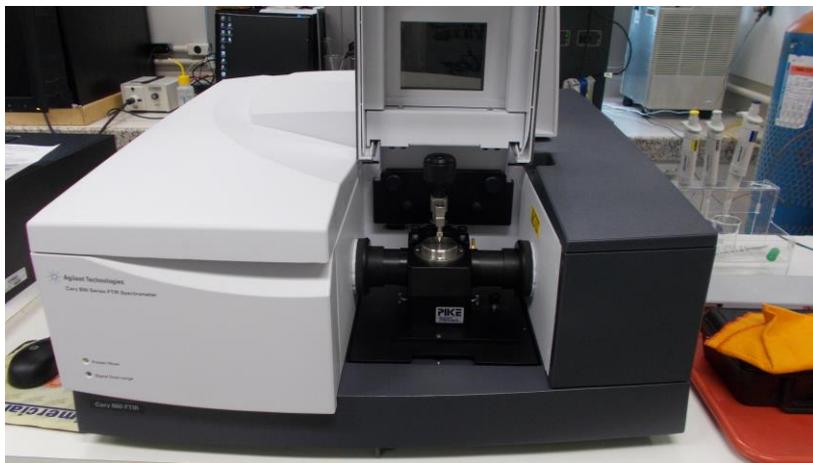
0,01 M. Este experimento foi realizado no LCP utilizando o analisador de potencial zeta, modelo Stabino, marca Microtrac.

### 3.4.5 Análise de grupos funcionais

A identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura das amostras foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As análises do adsorvente foram realizadas em equipamento IRprestige-21 (Shimadzu). As amostras foram maceradas e o suporte utilizado foi pastilha de KBr. As leituras foram realizadas por transmitância na região de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

Para a análise do tecido (amostra precursora) foi utilizado o espectrômetro Agilent modelo Carry 660 (Figura 13) com um acessório de refletância total atenuada horizontal (ZnSe). A amostra foi colocada diretamente sobre o cristal, com 20 varreduras no intervalo  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 13 – Espectrômetro FTIR utilizado, marca Agilent, modelo Carry 660 com módulo de ZnSe.



Fonte: O autor.

As análises de adsorvente foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos, enquanto a amostra *in natura* foi realizada na Central de Análises, ambos localizados no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.4.6 Análises físicas e químicas

As características físicas e químicas foram avaliadas para o adsorvente e amostra precursora. Realizaram-se as medições de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, de acordo com metodologia adaptada por Sonai (2012). Os testes foram realizados em duplicata.

#### 3.4.6.1 Umidade

Cadinhos de porcelana foram previamente aquecidos à 105 °C por 1 h e deixados em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Utilizou-se 1 g de amostra com a massa aferida nos cadinhos utilizando balança analítica e colocada em estufa na temperatura de 105 °C, onde permaneceram durante 24 h. Posteriormente, as amostras foram levadas ao dessecador. Em temperatura ambiente, foi aferida novamente a massa da amostra. O teor de umidade foi então calculado conforme a Equação (20).

$$U = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{final}} - m_{\text{cadinho}}} \cdot 100 \quad (20)$$

onde:

U	Umidade da amostra em base seca (%)
$m_{\text{inicial}}$	Massa inicial (g)
$m_{\text{final}}$	Massa final (g)
$m_{\text{cadinho}}$	Massa do cadinho (g)

#### 3.4.6.2 Cinzas

Para este ensaio, 0,5 g de amostra previamente seca, com massa aferida nos cadinhos, foi colocada na mufla, inicialmente à temperatura ambiente, cujo valor foi aumentado até que atingisse 700 °C, assim permanecendo por 90 min. Decorrido esse tempo, após verificar que ocorreu a combustão completa, a amostra foi resfriada em dessecador. Em temperatura ambiente, foi medida a massa final da amostra. O percentual de cinzas das amostras é calculado conforme Equação (21).

$$CZ = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{cadinho}}}{m_{\text{inicial}} - m_{\text{cadinho}}} \cdot 100 \quad (21)$$

onde:

CZ Teor de cinzas em base seca (%)

### 3.4.6.3 Material volátil

Para a determinação do percentual de material volátil, 0,5 g de amostra previamente seca foi disposta em cadinho e introduzido no forno mufla previamente aquecido, permanecendo por 7 min em temperatura de 700 °C. Decorrido esse tempo, a amostra foi resfriada em dessecador. Em temperatura ambiente, foi medida a massa final. O percentual de material volátil pode ser então calculado conforme Equação (22).

$$MV = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}} - m_{\text{cadinho}}} \cdot 100 \quad (22)$$

onde:

MV Teor de material volátil em base seca (%)

A metodologia de obtenção do MV apresentada no parágrafo anterior não foi aplicável para a amostra precursora, pois ocorreu a combustão do tecido. Desse modo, foi utilizado a metodologia adaptada de Channiwala e Parikh (2002). Esse experimento foi conduzido a partir da TGA, com auxílio do equipamento Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter (LCP/UFSC). O ensaio foi conduzido em atmosfera de nitrogênio, com a amostra precursora aquecida até 750 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A quantidade de massa volatilizada entre a temperatura de 110 °C e 750 °C corresponde ao MV.

### 3.4.6.4 Carbono fixo

A determinação do carbono fixo é feita por diferença entre a soma dos percentuais de umidade, matéria volátil e cinzas obtidos nos ensaios anteriores, utilizando a Equação (23).

$$CF = 100 - CZ - MV \quad (23)$$

onde:

CF Teor de carbono fixo em base seca (%)

### 3.5 S DE ADSORÇÃO

O adsorvente produzido foi aplicado em processos de adsorção com efluente têxtil sintetizado em laboratório. Por meio dos ensaios, foi possível avaliar a cinética e isoterma de adsorção.

As concentrações de corante em fase líquida foram medidas utilizando o espectrofotômetro marca Micronal, modelo AJX-1900, utilizando o comprimento de onda de máxima absorção igual a 598 nm (KOKABIAN; BONAKDARPOUR; FAZEL, 2013). As medições foram realizadas na fase líquida, enquanto que a concentração na fase sólida foi conhecida a partir do balanço de massa indicado na Equação (24).

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (24)$$

onde:

q	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );
$C_0$	Concentração inicial de corante ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );
C	Concentração de corante ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );
m	Massa de adsorvente (g);
V	Volume de solução (L).

Para a medição da concentração de corante na solução nos ensaios de adsorção, as alíquotas foram previamente filtradas em papel filtro qualitativo e centrifugadas para prevenir a interferência do adsorvente nas análises.

#### 3.5.1 Preparo e hidrólise da solução estoque

De acordo com Gulnaz, Kaya e Dincer (2006), a capacidade de remoção de corante no efluente é menor quando se encontra hidrolisado. Cerca de 5-10 % do corante nos banhos de tingimento industrial não são fixados na fibra e reagem com água resultando na sua forma hidrolisada (KIM et al., 2015).

A solução estoque de corante hidrolisado ( $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) foi preparada com base na metodologia apresentada por Lourenço, Novais e Pinheiro (2001). Foi dissolvido 1000 mg de corante em água destilada, elevando o pH até 12 com solução de NaOH 1 M. A solução foi

submetida à agitação e aquecimento por 1 h, a 80 °C, em seguida neutralizada com HNO<sub>3</sub> 1 M e avolumada em balão volumétrico de 1 L. A partir da solução estoque foram originadas as outras soluções por diluição, conforme Equação (25).

$$V_i C_i = V_f C_f \quad (25)$$

onde:

V<sub>i</sub> Volume da solução inicial (mL);

C<sub>i</sub> Concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>);

V<sub>f</sub> Volume da solução final (mL);

C<sub>f</sub> Concentração final (mg.L<sup>-1</sup>).

### 3.5.2 Curva de calibração

Uma vez que todas as análises de concentração dos ensaios de adsorção foram mensuradas utilizando o espectrofotômetro, primeiramente foi necessário construir uma curva de calibração para conversão de absorvância em concentração seguindo a lei de Lambert-Beer. A partir da solução estoque, diferentes concentrações de corante tiveram a absorvância conhecida a partir da análise no espectrofotômetro. De posse dos dados, foi possível ajustar uma reta que correlaciona a concentração de corante com a absorvância.

### 3.5.3 Teste de precipitação de corante

As soluções de corante podem formar precipitados de acordo com o pH utilizado (ZHU et al., 2007). Nesse sentido, os testes de adsorção de corante podem gerar erros em virtude da competição entre os fenômenos de adsorção e precipitação. Para contornar esse erro, foi realizado um teste em ausência de adsorvente.

Esse teste foi realizado através de metodologia adaptada de Rivas (2006). Adicionaram-se 100 mL de solução 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante em erlenmeyers de 125 mL. Foram preparadas 6 soluções, variando o pH de 2-12, mantendo sob repouso durante 10 h. Os resultados foram expressos pela relação entre a concentração final e inicial da solução. Valores menores que 1 indicam a presença de precipitação.

### 3.5.4 Influência do pH e adsorvente

Avaliou-se conjuntamente a influência do pH e dos adsorventes em estudo. Inicialmente, foram realizados ensaios em batelada utilizando os diferentes adsorventes produzidos, em solução de 50 mL de corante 40 mg.L<sup>-1</sup>, e concentração de adsorvente igual a 3 g.L<sup>-1</sup>. Considerando o caráter aniônico do corante RB5, a adsorção tende a ser mais eficiente em meio ácido (BALLAV et al., 2015). Desse modo, o pH da solução foi inicialmente ajustado para 3 utilizando solução de HNO<sub>3</sub> e NaOH.

Os dois melhores adsorvente obtidos no ensaio em pH 3 foram também testados para pH 5 e 7. O melhor adsorvente testado e o pH ótimo foram escolhidos para os ensaios de adsorção posteriores.

Estes testes foram realizados durante 24 horas, para garantir equilíbrio do sistema, em temperatura ambiente, utilizando erlenmeyers de 125 mL em plataforma de agitação horizontal (110 rpm).

### 3.5.5 Influência da concentração de adsorvente

Após a definição do pH ideal e selecionado o melhor adsorvente preparado, procedeu-se com uma análise para identificar a influência da concentração de adsorvente com a remoção do corante RB5. Esse ensaio foi realizado em batelada de 24 h, em plataforma de agitação horizontal (110 rpm), temperatura ambiente e pH 3 e 5. Foram utilizados 50 mL de corante 40 mg.L<sup>-1</sup>, variando a concentração de adsorvente de 1-15 g.L<sup>-1</sup>.

A medição da concentração de corante na solução foi realizada em duplicata com auxílio do espectrofotômetro. Para avaliação dos dados, foi elaborada uma curva que relaciona a concentração adsorvente com a remoção de corante em fase líquida, baseada na Equação (26).

$$\text{Remoção} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \cdot 100 \% \quad (26)$$

onde:

$C_{\text{inicial}}$  Concentração de corante inicial (mg.L<sup>-1</sup>);

$C_{\text{final}}$  Concentração de corante final (mg.L<sup>-1</sup>);

### 3.5.6 Cinética de adsorção

O estudo cinético de adsorção do corante, utilizando o adsorvente que apresentou maior eficiência de remoção, foi realizado utilizando

50 mL de solução com concentração de adsorvente igual a  $3 \text{ g.L}^{-1}$ . A concentração inicial de corante foi  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ , preparada a partir da diluição da solução estoque em água destilada e ajuste para o pH ótimo utilizando NaOH e  $\text{HNO}_3$ . O ensaio foi realizado em três temperaturas (25, 35 e  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ), em erlenmeyers de 125 mL sob agitação constante (110 rpm) em plataforma de agitação horizontal.

Alíquotas da solução foram retiradas em intervalos regulares, até atingir o equilíbrio. Os pontos experimentais foram coletados em menores intervalos de tempo para o período inicial da adsorção, com o objetivo de dispor de dados suficientes que permitam a interpretação e aplicação dos modelos que definem a cinética do processo. A partir dos pontos experimentais, foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O ajuste dos modelos foi obtido por regressão não linear, utilizando o programa QtiPlot 0.9.9.6 (versão de avaliação).

### 3.5.7 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas utilizando uma série de erlenmeyers de 125 mL, cada um contendo 50 mL de solução com concentração de corante inicial de 50, 100, 200, 300, 400, 500 e  $600 \text{ mg.L}^{-1}$  e concentração de adsorvente igual a  $3 \text{ g.L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados em pH ótimo e em duas temperaturas (25 e  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

O sistema foi mantido sob agitação constante (110 rpm) em plataforma de agitação horizontal durante 24 h, período de tempo no qual o equilíbrio de adsorção estivesse garantido. Ao término, a medição da concentração de corante na solução foi realizada em duplicata com auxílio do espectrofotômetro. Os resultados desses ensaios foram comparados com a curva de equilíbrio de adsorção utilizando o adsorvente comercial Carbone 119.

Os pontos experimentais foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. O ajuste dos modelos foi obtido por regressão linear, utilizando o Microsoft Excel 2013.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, inicialmente são apresentados os resultados da pirólise realizada, seguido da caracterização das fibras *in natura* e ativada por análise termogravimétrica. Também serão discutidos a caracterização dos adsorventes e os ensaios de adsorção com corante RB5. No final do capítulo, é apresentada uma caracterização mais aprofundada para o adsorvente que apresentou melhores resultados na etapa de adsorção.

### 4.1 ATIVAÇÃO E PIRÓLISE

Os experimentos de pirólise e ativação foram conduzidos com o intuito de determinar o teor de massa residual sólida e o melhor tratamento (térmico e químico) do material precursor para utilização como adsorvente a ser aplicado no tratamento de águas residuárias provenientes do processo de tingimento têxtil. Na Tabela 4 é apresentado o percentual de massa sólida obtido nos ensaios após a pirólise, realizada em temperatura de 500 e 700 °C e tempo de 70 e 120 min.

Tabela 4 – Resultados dos teores de massa sólida após o processo de ativação e pirólise.

<b>Número do experimento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Massa sólida (%)</b>
1	A-500-120	20,94
2	A-700-120	19,27
3	A-500-70	22,63
4	A-500-70-K	54,76

Fonte: O autor.

A comparação entre as amostras A-500-120 e A-500-70 indicam que a formação dos gases ocorre em grande parte até 70 min e pouca diferença de massa se observa em 120 min. Comparação similar ocorre entre as amostras A-500-120 e A-700-120, a quantidade de massa final similar nas diferentes temperaturas indica que a liberação dos gases ocorre sobretudo até 500 °C.

A massa no final da pirólise, observado para as amostras sem ativação química, se manteve próxima de 20 %. Independentemente do tempo e temperatura de pirólise, estes resultados estão próximos dos valores observados na análise de TGA no trabalho de Huidobro, Pastor e

Rodríguez-Reinoso (2001), para uma amostra isenta de impregnação na mesma temperatura de pirólise.

A partir das comparações da massa final nos experimentos 1 a 3, pouca diferença é observada. Deste modo, o ensaio com a amostra ativada com  $K_2CO_3$  (experimento 4) foi realizado nos níveis baixos de temperatura e tempo de pirólise: 500 °C e 70 min.

Teor de massa notavelmente superior foi observado para a amostra A-500-70-K, o que vai de encontro dos estudos de Huidobro, Pastor e Rodríguez-Reinoso (2001) e Rosas et al. (2009). Uma comparação entre as pirólises realizadas, sob a mesma condição de temperatura, revelou que a massa no final do processo é consideravelmente superior quando se utiliza ativação química, conforme já indicado anteriormente, ocasionado pela presença de  $K_2CO_3$  não volatilizado.

Durante o processo de aquecimento, gases de pirólise são liberados e coletados após passarem pelo condensador, dando origem a uma substância líquida denominada bio-óleo (Figura 14). O estudo do bio-óleo formado não será abordado e é indicado como sugestão de trabalho futuro.

Figura 14 – Bio-óleo formado da amostra A-500-70-K.

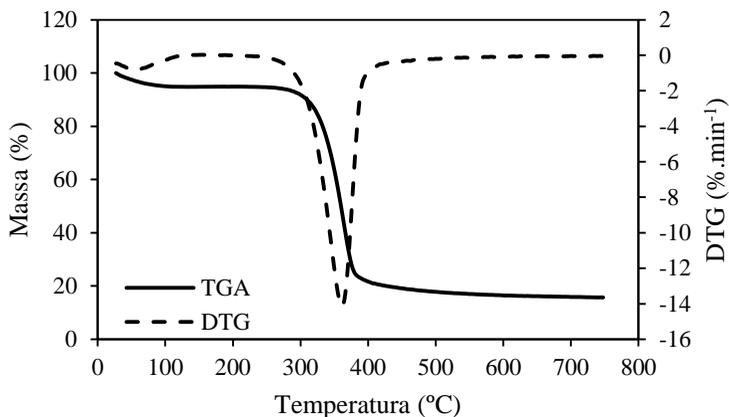


Fonte: O autor.

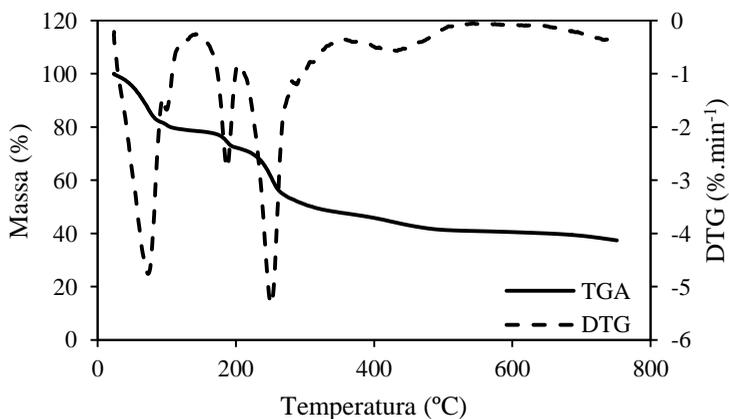
## 4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O efeito da degradação térmica está ilustrado na Figura 15, que contém a análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para as amostras de tecido *in natura* e ativado.

Figura 15 – Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para amostra de retalhos: (a) *in natura* e (b) ativado com  $K_2CO_3$ .



(a)



(b)

Fonte: O autor.

Para a amostra *in natura*, observa-se claramente a degradação térmica concentrada em duas faixas de temperatura. A primeira ocorre até 100 °C, nesta faixa ocorreu a perda de aproximadamente 5 % de massa ocasionado em virtude da evaporação de água da amostra. A maior degradação, em torno de 70 % da massa inicial é observada entre 300 e 400 °C, ocorre devido à perda de materiais orgânicos.

Segundo Yang et al. (2007), a decomposição da hemicelulose ocorre entre 220 e 315 °C; para a celulose ocorre entre 315 e 400 °C; enquanto que a degradação da lignina ocorre entre 160 e 900 °C. A amostra *in natura* apresentou perda de materiais voláteis sobretudo dentro da faixa de degradação da celulose.

A presença de  $K_2CO_3$  altera consideravelmente a degradação térmica da amostra. A perda de massa ocorre em etapas, em intervalos de temperatura definidos. Conforme observado na Figura 15 (b), a DTG para a amostra ativada indica que houve 3 estágios de perda de massa, em 73, 187 e 250 °C. Em temperaturas abaixo de 360 °C, a perda de massa para a amostra ativada é maior que para a amostra *in natura*, isso ocorre devido à ação catalisadora do  $K_2CO_3$  no processo de gaseificação da matriz carbonácea.

A degradação térmica da amostra ativada diminui para temperaturas acima de 360 °C. No final do ensaio, a amostra *in natura* apresentou 15,7 % da massa sólida inicial, quando a temperatura atingiu 750 °C. Para a amostra ativada o percentual foi 37,4 %. Essa diferença está relacionada à presença de  $K_2CO_3$  não volatilizado durante a pirólise.

Em 500 °C a massa sólida residual foi de 17,8 e 41,4 % para a amostra de tecido *in natura* e ativada, respectivamente. Estes resultados corroboram com os valores encontrados durante o ensaio de pirólise (seção 4.1), que foram 20,94 e 22,63 % para os adsorventes preparados com tecido *in natura* e 54,76 % para amostras de tecido ativado. As diferenças nos percentuais entre os dois métodos ocorrem em virtude da pirólise ter sido realizada em um reator com vácuo inserido em uma mufla, enquanto que para a TGA foi utilizado um analisador termogravimétrico, cujo experimento foi realizado em atmosfera de nitrogênio.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

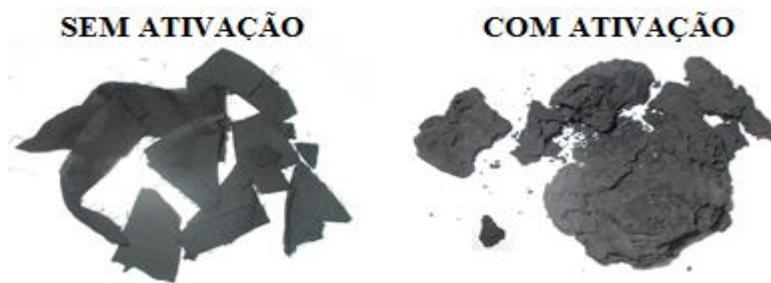
Este capítulo apresenta a caracterização dos adsorventes preparados. Utilizou-se MEV para caracterização morfológica, enquanto

que a caracterização textural foi realizada por isoterma de adsorção com  $N_2$  ajustados aos modelos de equilíbrio de BET e BJH.

### 4.3.1 Caracterização morfológica

A ativação química foi responsável pela perda da estrutura da fibra, devido ao  $K_2CO_3$  reagir com o carbono presente na fibra formando os compostos voláteis. Observou-se que em todos os casos o ligamento do tecido foi mantido após a pirólise, exceto no ensaio A-500-70-K. A Figura 16 ilustra as amostras pirolisadas, com e sem ativação química.

Figura 16 – Fotografia das amostras pirolisadas em diferentes condições.



Fonte: O autor.

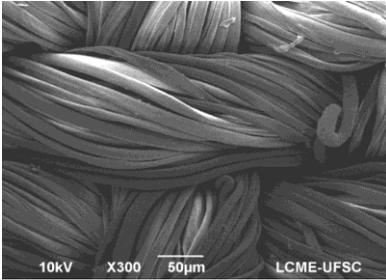
Visando verificar a presença de poros nas amostras, procedeu-se com a caracterização morfológica a partir das análises de MEV para o material precursor e amostras submetidas à ativação e pirólise. As imagens da Figura 17 representam a amostra precursora e obtidas por pirólise sem ativação. Comparando a Figura 17 (a) com as Figuras 17 (b), (c) e (d), é possível verificar que a pirólise rompeu parcialmente as fibras, porém foi mantido o ligamento tela do tecido.

Nenhuma das imagens de MEV apresentadas nas Figuras 17 (a), (b), (c) e (d) revelaram poros na superfície, independente da variação de tempo ou temperatura. A amostra ativada (Figuras 17 (e) e (f)) foi a única onde foi detectado poros na superfície. A análise por MEV permite a visualização na ordem de grandeza micrométrica, porém os micro e mesoporos, de acordo com a IUPAC, possuem largura menor que 50 nm e valores superiores correspondem aos macroporos (SING et al., 1985). Deste modo, a análise por MEV permite somente a visualização de macroporos de maiores dimensões.

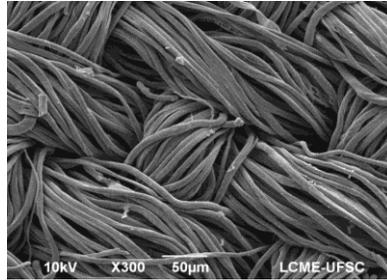
Observa-se a presença elevada de poros na superfície para a amostra ativada quimicamente, uma estrutura visualmente semelhante a uma esponja. Os poros superficiais apresentam geometria circular e

dimensões variadas. Em comparação entre todas as imagens da Figura 17, é evidente observar que a ativação apresentou papel fundamental no desenvolvimento de poros do adsorvente.

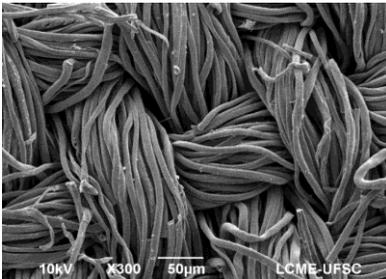
Figura 17 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras: (a) precursora, (b) A-500-70, (c) A-500-120, (d) A-700-120, (e) A-500-70-K, com ampliações de 300 vezes e (f) A-500-70-K ampliada 2000 vezes.



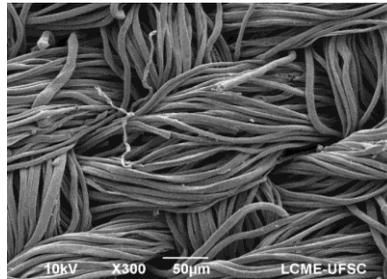
(a)



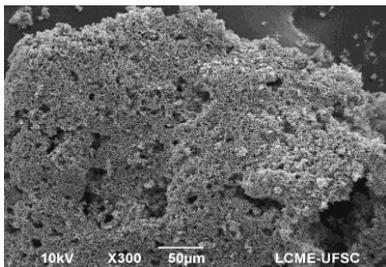
(b)



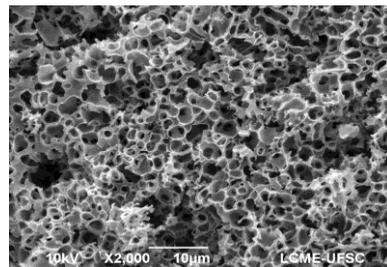
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: O autor.

A formação de um elevado número de poros superficiais circulares é uma característica do agente ativador  $K_2CO_3$ . Em comparação aos estudos de Gurten et al. (2012) e Deng et al. (2010), respectivamente para amostras de resíduos de chá e talos de algodão ativados quimicamente com  $K_2CO_3$  que apresentaram morfologia de poros visualmente semelhantes ao presente trabalho.

### 4.3.2 Área de superfície e volume de poros

A Tabela 5 apresenta a caracterização textural dos adsorventes produzidos, com os valores obtidos para área de superfície ( $S_{BET}$ ), volume de mesoporos ( $V_{meso}$ ), volume de microporos ( $V_{micro}$ ) e relação de microporos, definido como a fração entre o  $V_{micro}$  e a soma do volume de poros ( $V_{micro} + V_{meso}$ ).

Tabela 5 – Área BET e volume de poros para os adsorventes produzidos.

<b>Amostra</b>	<b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2 \cdot g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{micro} \cdot 10^2</math> (<math>cm^3 \cdot g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{meso} \cdot 10^2</math> (<math>cm^3 \cdot g^{-1}</math>)</b>	<b>Relação de microporos (%)</b>
A-500-120	19,87	2,89	3,63	44,34
A-500-70	341,36	19,07	3,25	85,44
A-700-120	259,47	15,07	2,25	87,03
A-500-70-K	358,55	20,12	4,49	81,77

Fonte: O autor.

Foi detectado micro e mesoporos em todas as amostras, não foram detectados pela análise MEV devido às limitações do método. Micro e mesoporos possuem largura máxima de 2 e 50 nm, respectivamente, estas dimensões não são visíveis por MEV.

A comparação entre as amostras A-500-120 e A-700-120 indicam que o aumento da temperatura de pirólise, contribuiu positivamente para a formação de área de superfície. Comparando as amostras A-500-120 e A-500-70, observa-se que o tempo de pirólise de 120 minutos interferiu negativamente para a formação de área de superfície. Os resultados indicam um tempo ótimo para a pirólise. O tempo prolongado de pirólise ocasiona a perda de massa de adsorvente, diminuindo a área de superfície. A fusão de poros também é responsável pelo aumento da presença de mesoporos, este fenômeno também foi observado por Jia et al. 2015.

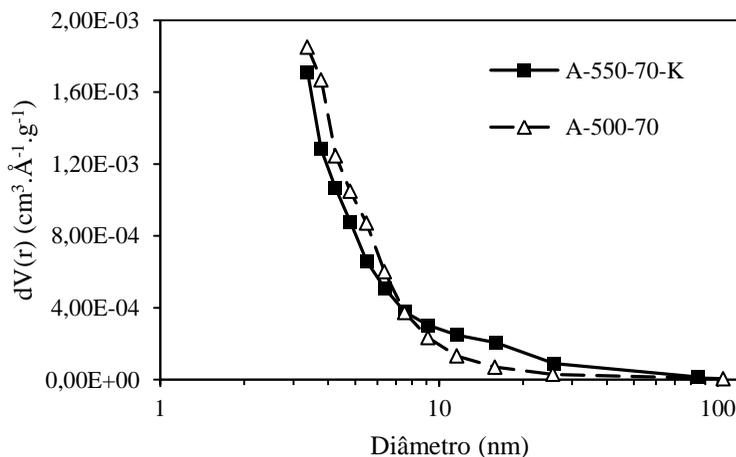
A análise de volume de poros indica a presença de um sólido predominantemente microporoso, com exceção da amostra A-500-120

em que a fusão dos poros resultou no volume de mesoporos praticamente igual ao de microporos. A utilização de  $K_2CO_3$  como ativador foi responsável pelo aumento da fração de mesoporos, uma vez que a relação de microporos foi 85,44 % para a amostra sem ativação (A-500-70) e 81,77 % para a amostra ativada (A-500-70-K). Segundo Benaddi et al. (2000), os mesoporos favorecem a adsorção em fase líquida, muito úteis para tratamento de efluentes têxteis.

A maior área de superfície apresentou valor de  $358,55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , para a amostra A-500-70-K. Nesse sentido, a mesma amostra apresentou os maiores volumes de micro e mesoporos ( $0,2012$  e  $0,0449 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente). Estes resultados são um forte indicativo da contribuição do ativador químico na formação da estrutura porosa.

A distribuição do volume de poros, pelo modelo BJH, para as duas amostras que apresentaram a maior área de superfície é apresentada na Figura 18. O volume de poros é maior para o adsorvente A-500-70 até poros de  $7,5 \text{ nm}$  de diâmetro. A amostra A-500-70-K possui maior volume de poros acima de  $7,5 \text{ nm}$ , com relação à amostra não ativada.

Figura 18 – Distribuição de volume de poros para as amostras A-500-70-K e A-500-70.



Fonte: O autor.

Ainda na Figura 18 pode ser observado que o volume incremental de poros é maior na faixa de diâmetros até  $10 \text{ nm}$ , sendo máxima em torno de  $3 \text{ nm}$  que é o limite de detecção inferior do equipamento. A

extrapolação dos dados no limite inferior das curvas indica uma característica predominantemente microporosa dos adsorventes. As curvas de distribuição de volume de poros para as amostras A-500-120 e A-700-120 podem ser visualizadas no apêndice, nas Figuras A.2 e A.3, respectivamente.

O equipamento utilizado para caracterização textural, analisador NovWin da marca Quantachrome Instruments, é capaz de estimar o volume total de microporos a partir do ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich à isoterma de nitrogênio adsorvido em baixa pressão relativa. A distribuição de volume de poros, entretanto é realizada por ajuste ao modelo de Barrett, Joyner e Halenda, que é aplicável somente para a avaliação de meso e macroporos (YANG, 2003).

A área de superfície encontrada neste trabalho se situa em valor médio ao encontrado na literatura. Na Tabela 6 são apresentados, em comparação, a área de superfície de diferentes adsorventes carbonosos ativados com  $K_2CO_3$  e adsorventes de fibras têxteis com diferentes agentes ativadores. Também foi inserido o estudo de obtenção de adsorvente de lodo têxtil realizado Sonai et al. (2016), o qual foi realizado nas mesmas condições de tempo e temperatura de pirólise do adsorvente A-500-70-K.

Tabela 6 – Áreas de superfície de adsorventes apresentados em diferentes artigos, em comparação com o adsorvente A-500-70-K.

<b>Precursor</b>	<b>Pirólise</b>	<b>Ativação</b>	<b><math>S_{BET}(m^2.g^{-1})</math></b>	<b>Referência</b>
Retalhos de tecido	500 °C, 70 min	$K_2CO_3$	358	Presente trabalho
Fibras de sisal	600 °C, 60 min	$K_2CO_3$	556	Mestre et al. (2011)
Lã	450 °C, 60 min	$K_2CO_3$	287	Chen et al. (2013)
Resíduos de chá	800 °C, 60 min	$K_2CO_3$	1125	Gurten et al. (2012)
Casca de palma	600 °C, 120 min	$K_2CO_3$	319	Adinata, Wan Daud e Aroua (2007)
Algodão	500 °C, 60 min	$ZnCl_2$	2000	Chiu e Ng (2012)
Lodo têxtil	500 °C, 70 min	$H_2SO_4$	50	Sonai et al. (2016)
Lã	500 °C, 60 min	$H_3PO_4$	210	Chen et al. (2013)
Fibras acrílicas	700 °C, 120 min	Vapor d'água	752	Nahil e Williams (2012)

Fonte: O autor.

Analisando as Tabelas 5 e 6, é possível comparar as áreas de superfície obtidas no presente trabalho com os dados disponíveis em outros artigos. Observa-se grande diferença nos valores de área de superfície, que variam em função de diversos fatores, como as características do precursor, mecanismo de pirólise e método de ativação utilizado.

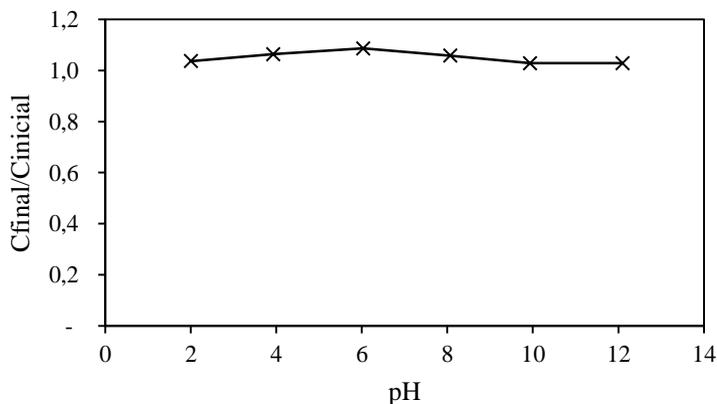
#### 4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados a partir de experimentos sequenciais variando diversos fatores: pH da solução, concentração de adsorvente e temperatura de adsorção. A partir da otimização das variáveis e escolha do melhor adsorvente, foram realizados ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção com corante RB5.

##### 4.4.1 Teste de precipitação de corante

Para proceder com os ensaios de adsorção, inicialmente foi realizado um experimento com ausência de adsorvente para verificar se ocorre a precipitação de corante em diferentes valores de pH. A concentração inicial de corante foi de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ , o teste foi conduzido por 10 horas e em temperatura ambiente. O resultado é apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Relação entre a concentração final e inicial de corante em ausência de adsorvente, para diferentes valores de pH.



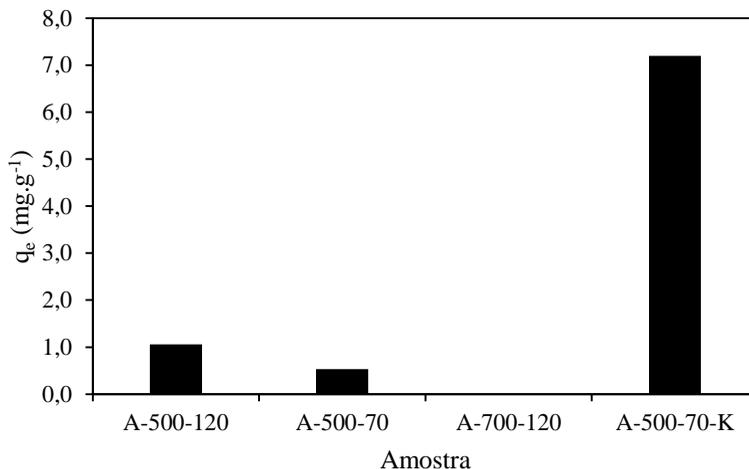
Fonte: O autor.

Considerando que a relação de concentração de corante final e inicial se manteve próximo de 1, pode-se dizer que não ocorre precipitação para a faixa de pH de 2 a 12. Os resultados deste experimento confirmam que a remoção de corante nos ensaios de adsorção ocorreu unicamente em virtude do fenômeno de adsorção, sem competição com precipitação.

#### 4.4.2 Influência do pH e adsorvente

Os testes iniciais de adsorção se concentraram em determinar a influência do pH, além de identificar qual o melhor adsorvente para o tratamento de efluentes têxteis. Procurou-se trabalhar, inicialmente, em meio ácido para favorecer forças de atração entre adsorvente e adsorvato (BALLAV et al., 2015). A Figura 20 apresenta a capacidade de adsorção para os quatro adsorventes preparados. Este ensaio foi realizado em pH=3, utilizando 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante RB5 e 3 g.L<sup>-1</sup> de cada adsorvente.

Figura 20 – Capacidade de adsorção no equilíbrio para cada adsorvente produzido. Em temperatura ambiente, pH = 3, 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante RB5 e 3 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente.



Fonte: O autor.

Pode ser observado na Figura 20, que a adsorção mais favorável ocorreu nitidamente para a amostra ativada com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A-500-70-K), cujo o valor de  $q_e=7,7$  mg.g<sup>-1</sup> foi máximo para o teste. Este resultado

confirma o papel fundamental da ativação para a preparação de adsorventes. Comparação entre as amostras A-500-70 e A-500-70-K indicam que a ativação aumentou cerca de sete vezes a capacidade de adsorção para o corante estudado.

O segundo melhor resultado foi para amostra A-500-120. Embora tenha apresentado o menor valor de área de superfície, esta amostra apresentou o segundo maior volume de mesoporos. A capacidade de adsorção deste adsorvente está atribuída ao efeito estérico. Considerando que o corante RB5 apresenta uma estrutura ramificada, a adsorção tende a ser mais eficaz em adsorventes com alto teor de mesoporos.

A Figura 20 indica também que a amostra A-700-120 não apresentou adsorção. Isso aconteceu pelo fato do adsorvente apresentar o menor volume de mesoporos. Além disso, a elevação na temperatura de pirólise pode produzir efeito adverso ao adsorvente. A alta temperatura conjuntamente com um tempo de pirólise prolongado pode ocasionar a perda dos sítios ativos. Perdas de capacidade adsorptiva ocasionada por aumento de temperatura e tempo de pirólise também foram relatadas nos trabalhos de Naik et al. (2011) e Zheng, Zhao e Ye (2014).

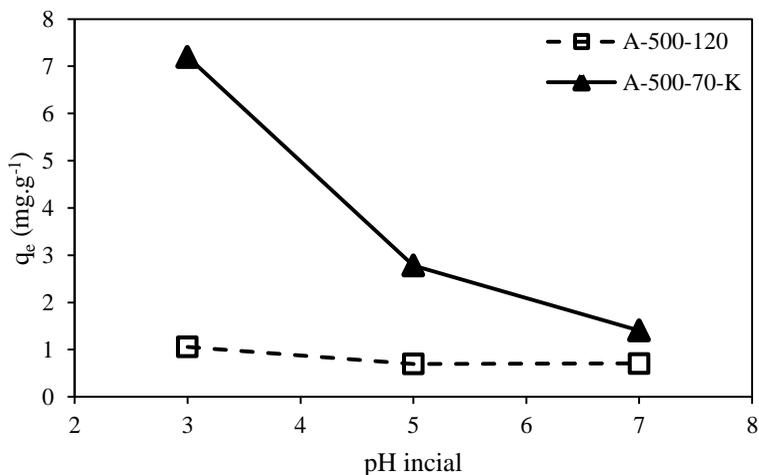
Os dois adsorventes que apresentaram a maior capacidade de adsorção em pH 3, foram submetidos a análise em outros valores de pH. Conforme indicado na Figura 21, o melhor adsorvente testado para remoção do corante RB5 é o A-500-70-K, com adsorção altamente favorável em meio ácido. As capacidades de adsorção em pH 3 foram 7,7 e 1,1 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente para os adsorventes A-500-70-K e A-500-120. Em pH 5, a capacidade de adsorção foi 2,8 e 1,1 mg.g<sup>-1</sup> para os adsorventes A-500-70-K e A-500-120, respectivamente.

Observou-se a alta dependência do pH para os ensaios com o adsorvente A-500-70-K, enquanto que o adsorvente A-500-120 manteve a sua capacidade de adsorção praticamente constante em toda faixa de pH estudada. A menor diferença ocorreu em pH 7, onde foi observado as capacidades de adsorção de 1,4 e 0,7 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente, para os adsorventes A-500-120 e A-500-70-K.

O comportamento da adsorção em diferentes faixas de pH está relacionado com as forças de atração e repulsão entre adsorvente e adsorvato. A perda de eficiência para a amostra A-500-70-K, em pH próximo da neutralidade indica que ocorreu a inversão de forças eletrostáticas, que em meio ácido eram de atração, passaram a ser de repulsão em meio neutro.

A análise da Figura 21, indica claramente que o melhor adsorvente testado para remoção do corante RB5 é o A-500-70-K, sobretudo para adsorção em pH 3. A capacidade de adsorção em pH 5 foi menor, entretanto pode representar uma alternativa de adsorção viável em processo industrial por demandar menor custo de acidificação da solução. Deste modo, o ensaio de avaliação da concentração de adsorvente (seção 4.4.3) foi realizado em pH 3 e 5, assim como o adsorvente A-500-70-K foi estudado com mais detalhes.

Figura 21 – Capacidade de adsorção no equilíbrio para os adsorventes A-500-120 e A-500-70-K, em diferentes valores de pH. Em temperatura ambiente, 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante RB5 e 3 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente.



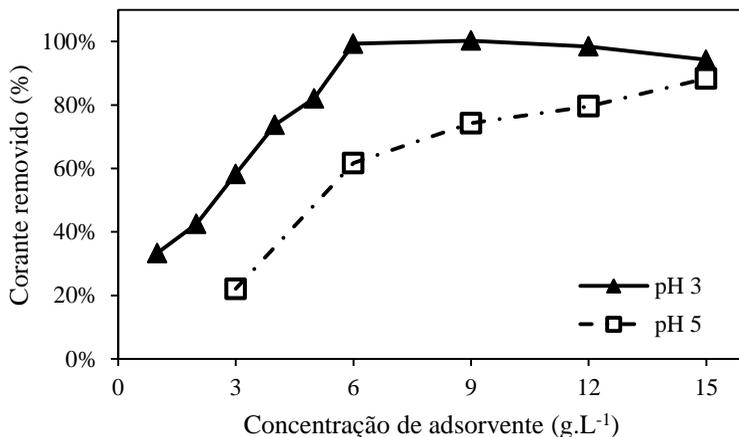
Fonte: O autor.

#### 4.4.3 Estudo da concentração de adsorvente

Para definir a concentração ideal de adsorção para remoção do corante RB5, foram realizados ensaios variando a concentração do adsorvente A-500-70-K, pois apresentou melhor capacidade de adsorção, de acordo com os resultados apresentados no tópico 4.4.2. Os ensaios foram realizados sob temperatura ambiente, concentração inicial de corante RB5 igual a 40 mg.L<sup>-1</sup>. Duas faixas de pH foram utilizadas (3 e 5), pois apresentaram melhor remoção de corante. Os resultados são apresentados na forma gráfica, conforme Figura 22.

Pode-se observar na Figura 22 uma excelente remoção do corante RB5 por parte do adsorvente estudado. A eficiência de adsorção foi maior em pH 3. Isto ocorre em virtude das atrações eletrostáticas que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato, que será melhor avaliada na seção 4.5.1.

Figura 22 – Remoção de corante no equilíbrio para o adsorvente A-500-70-K, em pH 3 e 5, temperatura ambiente, 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante RB5 e 3 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente.



Fonte: O autor.

Em pH 3, a remoção de corante foi praticamente linear variando a concentração de adsorvente de 1 g.L<sup>-1</sup> até 6 g.L<sup>-1</sup>, quando atinge a remoção completa do corante em fase líquida, acima deste valor a quantidade adsorvida se mantém constante. Além disso, altas quantidades de adsorvente podem reduzir a área de contato com o adsorvato em virtude da acomodação de adsorvente sobre as partículas adjacentes.

Para pH 5, a remoção de corante apresentou uma alta dependência com a concentração, sobretudo até 6 g.L<sup>-1</sup>. Após este valor, a remoção de corante varia mais lentamente com a concentração, alcançando a remoção de 88 % para 15 g.L<sup>-1</sup>.

Considerando que o pH 3 apresentou uma maior eficiência para a adsorção do corante RB5, os estudos de cinética e equilíbrio do presente trabalho foram realizados neste pH. A concentração de adsorvente utilizada foi de 3 g.L<sup>-1</sup>, por representar uma remoção de 58 % do corante, nas condições estudadas. Dessa forma, os ensaios de cinética e

equilíbrio podem ser avaliados sob diferentes condições de temperatura garantindo que não haja uma remoção completa de corante, tornando o estudo completo durante todo o intervalo de tempo. Além disso, um valor baixo de concentração de adsorvente pode representar melhor viabilidade em processos industriais, visto que o preparo de adsorventes envolve custos e os gastos de remoção do adsorvente em solução são maiores em altas concentrações.

#### 4.4.4 Cinética de Adsorção

O processo de adsorção envolve fenômenos de resistência à transferência de massa e calor que limitam a taxa de adsorção. Deste modo, os modelos cinéticos de adsorção permitem descrever a taxa de captura do adsorvato pelo adsorvente, parâmetro importante para o controle do tempo de residência de um determinado sistema de adsorção.

Os estudos cinéticos foram realizados para o adsorvente A-500-70-K, em solução de corante RB5, em condições avaliadas anteriormente ( $3 \text{ g.L}^{-1}$  de adsorvente e pH 3). Na Figura 23 é apresentado a cinética de adsorção obtida para três temperaturas. Nos gráficos estão inseridos os pontos experimentais junto com o ajuste aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem.

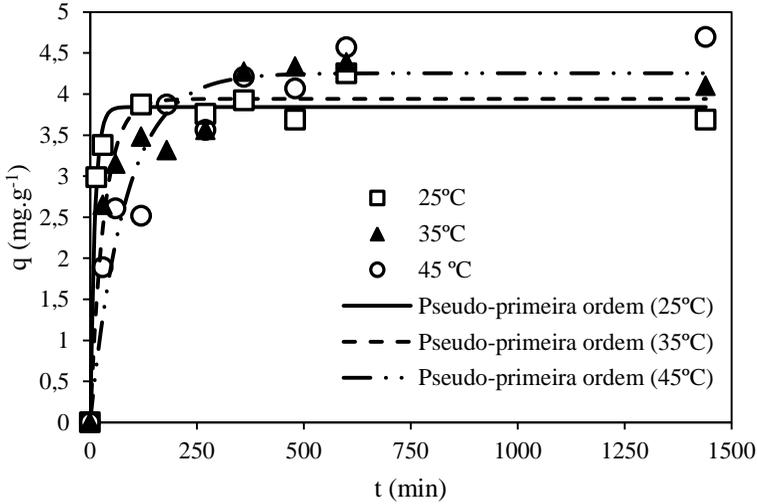
A análise gráfica indica uma elevada velocidade de adsorção inicial. Para a curva de  $25^\circ\text{C}$  pode ser observado que o equilíbrio é alcançado nos primeiros 120 min de adsorção, em  $35^\circ\text{C}$  o equilíbrio é alcançado em torno de 360 min. A curva de  $45^\circ\text{C}$  se caracterizou por uma adsorção mais lenta, em compensação apresentou a maior quantidade de adsorvato em fase sólida. A quantidade adsorvida no equilíbrio, apresentou valores iguais a 3,916, 4,239 e 4,759  $\text{mg.g}^{-1}$  para as temperaturas de 25, 35 e  $45^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Na Tabela 7, podem ser visualizados os dados cinéticos relativos ao ajuste dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem. A análise do coeficiente de determinação próximo de 1 para todos os casos indicam que ambos modelos cinéticos são adequados para ajuste às curvas de adsorção, em todas as temperaturas estudadas. O modelo de pseudo-segunda ordem, em comparação entre os modelos estudados, apresentou o maior coeficiente de determinação, indicando apresentar o melhor ajuste.

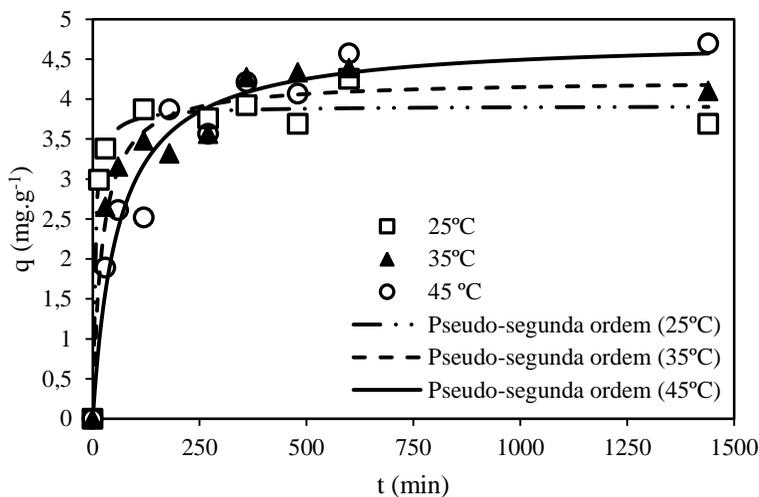
A velocidade inicial de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura, do mesmo modo que as constantes cinéticas relativas à velocidade de adsorção  $k_1$  e  $k_2$ . De acordo com Saha e Chowdhury

(2011), o aumento da temperatura favorece a solubilidade do adsorvato em fase líquida, o que diminui a interação com o adsorvente, tornando mais lenta a etapa de adsorção.

Figura 23 – Cinética de adsorção do corante RB5, para o adsorvente A-500-70-K, em pH 3, 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante, 3 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente, em três temperaturas (25, 35 e 45 °C): pontos experimentais e ajuste ao modelo de (a) Pseudo-primeira e (b) Pseudo-segunda ordem.



(a)



(b)

Fonte: O autor.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>					
<b>T</b> (°C)	<b>q<sub>e</sub></b> (mg.g <sup>-1</sup> )	<b>k<sub>1</sub>·10<sup>2</sup></b> (min <sup>-1</sup> )	<b>R<sup>2</sup></b>		
25	3,84	9,21	0,978		
35	3,94	3,10	0,920		
45	4,25	1,21	0,918		
<b>Pseudo-segunda ordem</b>					
<b>T</b> (°C)	<b>q<sub>e</sub></b> (mg.g <sup>-1</sup> )	<b>k<sub>2</sub>·10<sup>2</sup></b> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	<b>h</b> (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	<b>R<sup>2</sup></b>	
25	3,92	5,54	0,851	0,982	
35	4,24	1,10	0,197	0,958	
45	4,76	0,35	0,080	0,954	

Fonte: O autor.

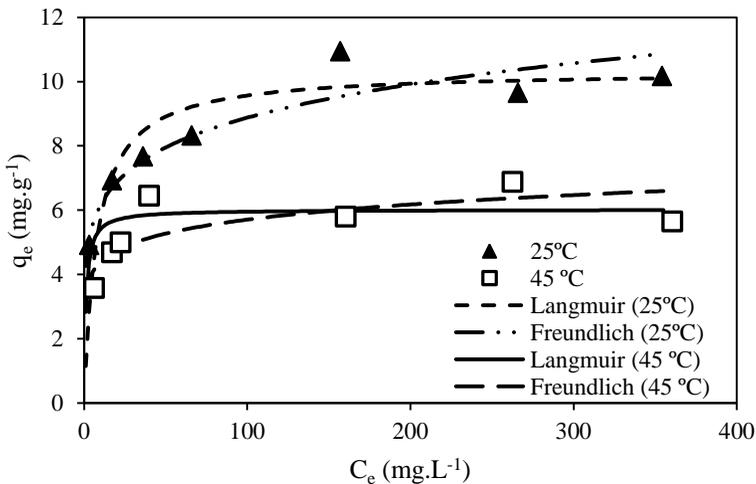
O ajuste dos dois modelos indica que pelo menos duas etapas controlam a velocidade de adsorção: a difusão no poro proposta pelo modelo de Pseudo-primeira ordem e adsorção na superfície do adsorvente proposta pelo modelo de Pseudo-segunda ordem.

#### 4.4.5 Equilíbrio de Adsorção

A relação de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente também é conhecida como isoterma de adsorção. Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados para o adsorvente A-500-70-K, em solução de corante RB5, para as condições previamente avaliadas (3 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente e pH 3), durante 24 h em *shaker* de agitação horizontal. Esse estudo foi realizado em duas temperaturas (25 e 45 °C). A Figura 24 apresenta o gráfico com os pontos experimentais e o ajuste de cada curva aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Conforme observado na Figura 24, o aumento da temperatura ocasionou a perda da capacidade de adsorção, característico de um processo exotérmico. Também pode ser observado que os modelos conseguiram descrever o comportamento das curvas experimentais. Observa-se que a adsorção em 45 °C atingiu a capacidade máxima em uma concentração de equilíbrio próxima de 40 mg.L<sup>-1</sup>, para a curva a 25 °C este fenômeno ocorreu por volta de 150 mg.L<sup>-1</sup>. Em consulta aos dados experimentais, as capacidades máximas de adsorção nestes casos foram 5,7 e 10,2 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Figura 24 – Curvas de equilíbrio de adsorção para o adsorvente A-500-70-K, em pH 3, 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante RB5, 3 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente, para as temperaturas de 25 °C e 45 °C.



A Tabela 8 mostra os valores ajustados para os parâmetros de Langmuir e Freundlich. O coeficiente de determinação indica que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para todas as curvas analisadas. O pior ajuste foi atribuído ao modelo de Freundlich para o ensaio a 45 °C, onde o coeficiente de determinação igual a 0,6306 foi o mais baixo encontrado.

Considerando que o fator de separação  $R_L$  definido por Hall et al. (1966), está situado entre 0 e 1, para toda a concentração de equilíbrio avaliada, o que significa que a isoterma é favorável em todas as curvas. O valor da constante de Langmuir constante na Tabela 8 foi maior para a curva a 45 °C, o que indica que a isoterma é mais favorável nesta temperatura. Para baixas concentrações de equilíbrio em fase líquida, a curva a 45 °C apresenta ótima capacidade de adsorção, entretanto atinge a saturação em concentração inferior, comparado com a curva de 25 °C.

A capacidade máxima de adsorção em monocamada obtida a partir do ajuste ao modelo de Langmuir foi de 10,331 e 6,020  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para as temperaturas de 25 e 45 °C, respectivamente. Estes valores estão próximos daqueles obtidos experimentalmente, o que indica a boa adaptação do modelo utilizado.

Tabela 8 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir, para o adsorvente A-500-70-K e Carbono 119 (comercial).

<b>Freundlich</b>				
<b>T</b> (°C)	<b>Adsorvente</b>	<b>n</b>	<b><math>K_f</math></b> ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	<b>R<sup>2</sup></b>
25	A-500-70-K	6,281	4,264	0,929
45	A-500-70-K	8,749	3,372	0,631
25	Carbono 119	5,120	2,853	0,859
<b>Langmuir</b>				
<b>T</b> (°C)	<b>Adsorvente</b>	<b><math>q_m</math></b> ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	<b><math>K_L</math></b> ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	<b>R<sup>2</sup></b>
25	A-500-70-K	10,331	0,125	0,996
45	A-500-70-K	6,020	0,886	0,986
25	Carbono 119	9,728	0,038	0,984

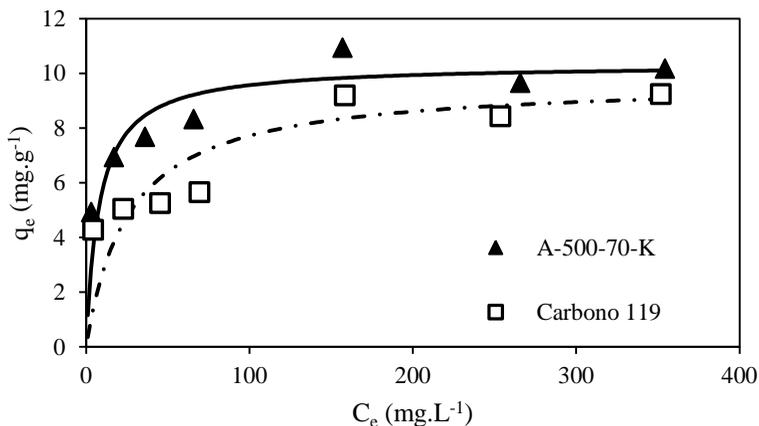
Fonte: O autor.

O bom ajuste ao modelo de Langmuir indica que o adsorvente é formado por sítios energeticamente equivalentes. O ajuste ao modelo de Freundlich para a temperatura de 25 °C indicando uma adsorção do tipo física. De acordo com Mohammad-Khah e Ansari (2009), a adsorção física é caracterizada por ser um processo de natureza exotérmica, além disso são favorecidas em baixas temperatura (SAHA; CHOWDHURY, 2011).

Para o estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado um teste a 25 °C utilizando o adsorvente comercial Carbono 119. Os parâmetros ajustados dos modelos são apresentados também na Tabela 8, enquanto que a Figura 25 realiza uma comparação com o adsorvente A-500-70-K.

As isotermas de equilíbrio para os adsorventes A-500-70-K e Carbono 119 apresentaram resultados próximos, porém é observado uma maior vantagem para o adsorvente produzido no presente estudo. A capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente ficou próximo de 9,243 mg.g<sup>-1</sup> para o adsorvente comercial, valor muito próximo ao obtido pelo modelo de Langmuir (9,728 mg.g<sup>-1</sup>), um pouco abaixo se comparado à adsorção com A-500-70-K.

Figura 25 – Curvas de equilíbrio de adsorção, para 3 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente A-500-70-K e Carbono 119, em pH 3, 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante RB5 e 25 °C.



Fonte: O autor.

#### 4.4.6 Termodinâmica de adsorção

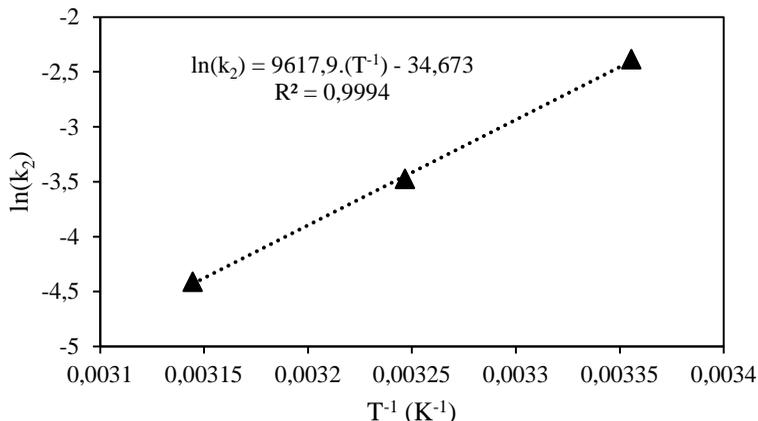
A partir dos parâmetros ajustados dos modelos cinéticos é possível estimar o valor da energia de ativação. O cálculo é realizado a partir da Equação (11), por regressão linear do logaritmo natural da constante de adsorção pelo inverso da temperatura absoluta, conforme apresentado na Figura 26. O modelo cinético utilizado para este cálculo foi o pseudo-segunda ordem, pois apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

A equação de Arrhenius é importante para obter o valor da constante cinética. Desta forma é possível estimar o comportamento cinético sob diferentes condições de temperatura, desde que conhecido o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio.

O coeficiente angular da reta apresentado na Figura 26 é positivo, o que indica que a temperatura influencia negativamente na velocidade de adsorção, fato já observado na seção 4.4.4 (cinética de adsorção). Segundo Saha e Chowdhury (2011), esse fenômeno é característico de processos de adsorção exotérmica.

A Energia de ativação ( $E_a$ ) é definida como a energia necessária para que haja interação entre o adsorvente e adsorvato. É um importante parâmetro pois relaciona a temperatura com a velocidade de reação (SAHA; CHOWDHURY, 2011). A estimativa da energia de ativação é particularmente útil para identificar se o mecanismo de adsorção envolvido é do tipo físico ou químico. O modelo cinético utilizado para este cálculo foi o de Pseudo-segunda ordem, pois apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. O resultado se encontra na Tabela 9. O valor baixo e negativo da energia de ativação ( $E_a = -79,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) indica que as forças de interações são fracas, característicos de adsorção física. Interações deste tipo são geralmente reversíveis (passíveis de dessorção) e atingem o equilíbrio rapidamente.

Figura 26 – Ajuste à equação de Arrhenius para as constantes cinéticas de Pseudo-segunda ordem para a adsorção de 40 mg.L<sup>-1</sup> de corante RB5, 3 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente A-500-70-K, em pH 3.



Fonte: O autor.

Utilizando as constantes de equilíbrio da isoterma de Langmuir ( $K_L$ ) foi possível obter os seguintes parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante RB5 com o adsorvente A-500-70-K: variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), variação da entalpia ( $\Delta H^0$ ) e variação da entropia ( $\Delta S^0$ ). Para o cálculo foram utilizadas as Equações (12)-(14).

Conforme se observa na Tabela 9, o valor negativo de entalpia indica que o processo de adsorção é exotérmico, corroborando com os valores negativos da energia de ativação. Os valores negativos de  $\Delta G^0$  indicam que o processo é espontâneo. O sinal negativo da variação da entropia indica que ocorreu um aumento no grau de organização do sistema, ocorrido em virtude da acomodação do adsorvato na superfície do adsorvente.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante RB5 com o adsorvente A-500-70-K.

Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		$\Delta S^0$ (kJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	
		25	45	25	45
-79,96	-77,072	-29,083	-36,207	-0,16	-0,13

Fonte: O autor.

Processos exotérmicos são favorecidos em temperaturas mais baixas. Esta afirmação concorda com os experimentos de equilíbrio (seção 4.4.5), onde foram observados resultados de adsorção em 25 °C maiores que 45 °C.

Os parâmetros obtidos neste trabalho estão próximos aos encontrados na literatura. Na Tabela 10 é apresentado os parâmetros termodinâmicos obtidos em outros artigos, em comparação aos dados obtidos no presente trabalho. A diferença nos valores está relacionada com as características de cada processo e com o tipo de adsorvente, porém é possível identificar a mesma ordem de grandeza dos resultados.

Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção com corante RB5 e temperatura de 25°C apresentados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura ( $E_a$ ,  $\Delta H^0$  e  $\Delta G^0$  em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^0$  em  $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

<b>Adsorvente</b>	<b><math>E_a</math></b>	<b><math>\Delta H^0</math></b>	<b><math>\Delta G^0</math></b>	<b><math>\Delta S^0</math></b>	<b>Referência</b>
Retalhos de tecido	-79,96	-77,072	-29,083	-0,16	Presente trabalho
Quitosana	-	-33,71	-28,91	-0,017	Moura et al. (2016)
Escória de aço	-	26,10	1,00	0,084	Xue, Hou e Zhu (2009)
Micro-sílica	-	-1,185	-20,73	$8,8\cdot 10^{-3}$	Kalkan et al. (2014)
Bentonita	51	20	-6,04	-	Žunić et al. (2013)
Manganito de cobalto	20,91	22,14	-4,366	$8,8\cdot 10^{-5}$	Nassar e Abdallah (2016)
Quitosana	-27,63	15,53	-17,44	0,052	Umpuch e Sakaew (2015)

Fonte: O autor.

Na Tabela 10 pode ser observado valores positivos e negativos para cada parâmetro, o que indica que o processo de adsorção pode assumir diferentes mecanismos de acordo com as características do meio. Com relação ao sinal de positivo ou negativo de  $\Delta H^0$ , pode-se afirmar que a adsorção é do tipo endotérmica ou exotérmica. Um único caso apresentou processo não espontâneo ( $\Delta G^0 > 0$ ). Dois estudos, incluindo o presente trabalho, encontraram  $\Delta S^0$  negativo, indicando um aumento no grau de ordem do sistema e um mecanismo de adsorção do tipo associativo (SAHA; CHOWDHURY, 2011).

Com relação à energia de ativação, a Tabela 10 apresentou valor negativo, corroborando com o resultado obtido no presente trabalho. Embora seja menos comum encontrar energia de ativação negativa, este fenômeno também é observado por outros autores (SAHA; CHOWDHURY, 2011; KOBIRAJ et al., 2012; UMPUCH; SAKAEW, 2015). Os valores negativos indicam a ausência de barreira de energia no processo de adsorção.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE ATIVADO COM $K_2CO_3$

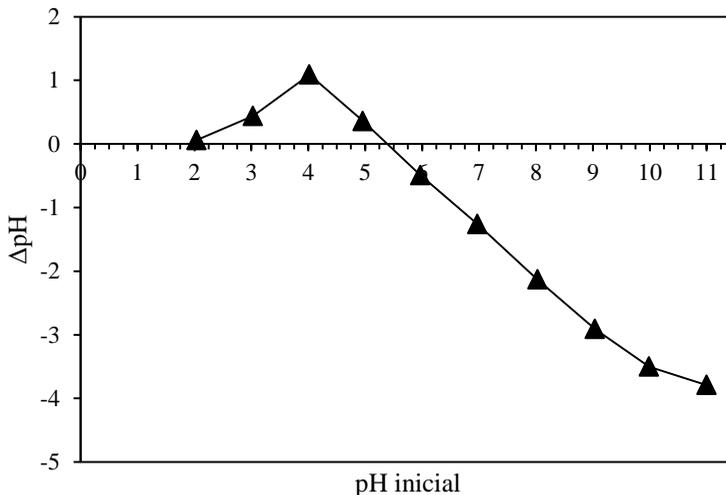
Esta seção é dedicada ao estudo aprofundado do adsorvente A-500-70-K, em virtude deste apresentar a melhor eficiência nos testes de adsorção com RB5, foram realizados testes visando a caracterização complementar.

##### 4.5.1 Ponto de Carga Zero (PCZ) e ponto isoelétrico (pIE)

O PCZ é o valor de pH da solução no qual a carga de superfície do adsorvente se torna nula. O seu valor é dependente dos diferentes grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (YANG, 2003). A Figura 27 apresenta o resultado do ensaio de determinação do PCZ para o adsorvente A-500-70-K. Nesse experimento,  $\Delta pH$  representa a variação entre o pH inicial e final.

Conforme metodologia apresentada na seção 3.4.4, o valor do PCZ é o valor do pH inicial onde a curva corta o eixo da abcissa. O valor encontrado para o adsorvente foi 5,4. Isto significa que a superfície é positivamente carregada para soluções em pH abaixo de 5,4 e negativamente carregada em pH acima de 5,4. Utilizando o valor de pH igual ao PCZ, não ocorre dissociação de compostos do adsorvente, permanecendo o pH inicial.

Figura 27 – Análise de PCZ para o adsorvente ativado quimicamente com  $K_2CO_3$ .



Fonte: O autor.

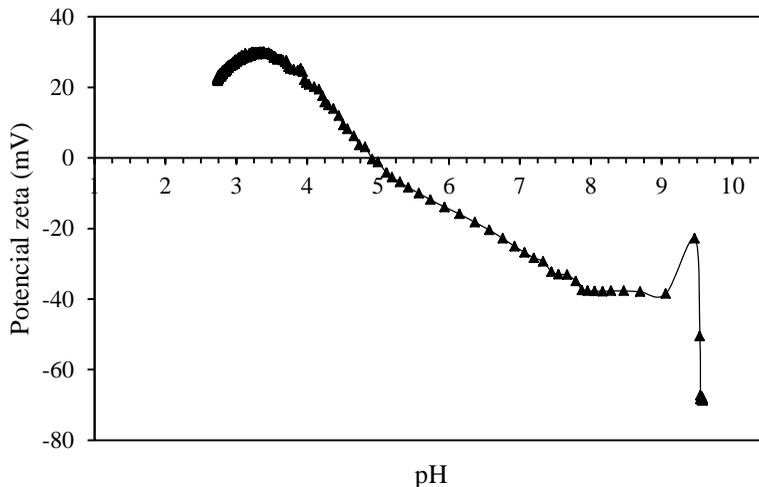
Esta definição é importante para avaliar se o adsorvente é adequado para o processo de adsorção. Considerando que o presente estudo utiliza o corante aniônico RB5, a adsorção será favorável em pH de solução abaixo de 5,4. Uma vez o adsorvente carregado positivamente, ânions serão adsorvidos para balancear as cargas positivas.

Na Figura 28 é apresentado o potencial zeta em função do pH de solução. A partir da análise gráfica, é possível obter o valor do ponto isoelétrico (pIE), que foi igual a 4,9. De acordo com Boehm (2002) o pIE é geralmente menor que o PCZ. Isso ocorre em virtude do pIE avaliar o comportamento eletrocinético na superfície externa da partícula, geralmente determinada pelos grupos oxidados. Em contraste, a determinação do PCZ leva em consideração a superfície da parede dos poros, que são oxidados de uma forma muito mais lenta em virtude da difusão.

Estes resultados estão de acordo com a capacidade de adsorção obtida na seção 4.4.2, o qual apresentou os maiores valores em pH 3. Devido à proximidade com o pIE, a adsorção foi menor em pH 5. Os piores resultados foram encontrados para o experimento em pH 7, no

qual as forças de repulsão foram responsáveis pela queda na quantidade de corante adsorvida.

Figura 28 - Gráfico do potencial zeta em função do pH da solução, para a determinação do pIE.



Fonte: O autor.

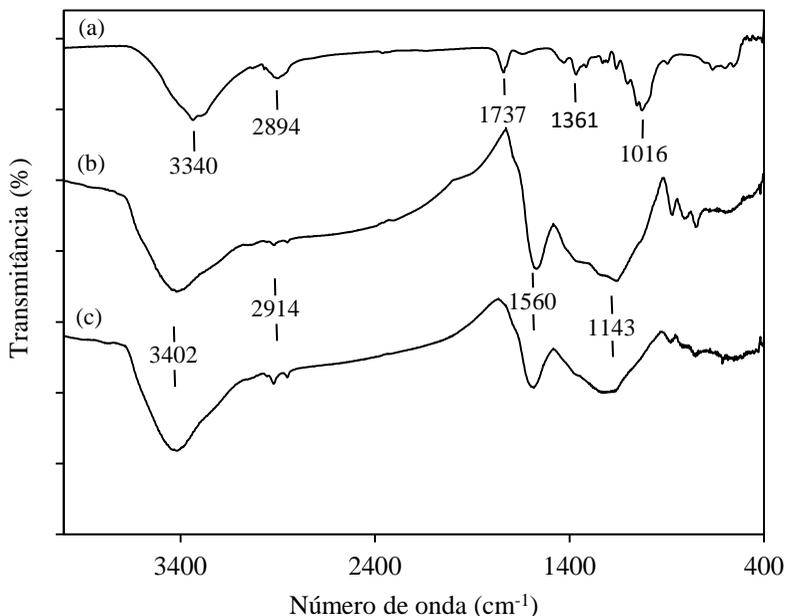
#### 4.5.2 Análise de grupos funcionais

A identificação dos principais grupos funcionais presentes na superfície foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Esse ensaio foi realizado com as amostras precursora, pirolisada e ativada quimicamente. Desse modo foi possível identificar a formação de grupos funcionais separadamente nas etapas de pirólise e ativação. Os grupos funcionais são importantes pois influenciam o comportamento de adsorção.

Os espectrogramas para cada amostra são apresentados na Figura 29. Em todas as amostras foi detectado uma banda de absorção intensa e larga entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde ao estiramento O-H, podendo estar relacionados aos grupos hidroxílicos de fenol, álcool e grupos carboxílicos, também pode estar relacionada à presença de ligações N-H de grupos aminas e amidas. A banda de absorção próxima à  $2900\text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações H-C de carbono com hibridização  $sp^3$  de cadeia alifática (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; VILAR, 2006).

Para a amostra precursora, observa-se um pico entre  $1735\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento C=O do grupo funcional éster, ácido carboxílico ou cetona (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Este pico não foi observado nas outras amostras, indicando que houve a perda do grupo durante a realização da pirólise. Entretanto, foi observado bandas de absorção em  $1560$ , correspondente ao estiramento C=C (GULNAZ; KAYA; DINCER, 2006), exceto para a amostra precursora. Isto ocorreu em virtude da perda de heteroátomos durante a pirólise, favorecendo as ligações entre carbono.

Figura 29 – Análises FTIR para as amostras (a) precursora, (b) pirolisada e (c) pirolisada e ativada (adsorvente A-500-70-K).



Fonte: O autor.

Os intensos picos de transmitância entre  $1000$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  são característicos para a vibração de ligações C-O em grupos ésteres, éteres, fenóis, lactonas, ácidos carboxílicos e anidridos carboxílicos (MÉNDEZ et al., 2005; MA; OUYANG, 2013).

A presença dos grupos funcionais superficiais oxigenados no adsorvente, como as carboxilas e fenólicos possuem características

ácidas e contribuem para o valor baixo de PCZ apresentado na seção 4.5.1.

Abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  é situada a zona *fingerprint*, esta área pode indicar a presença de grupos funcionais de fosfato e enxofre, porém estão sujeitos a erros relacionados à vibrações oriundas da deformação angular das moléculas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; GULNAZ; KAYA; DINCER, 2006).

#### 4.5.3 Análise química elementar

Foi realizada a análise química elementar através de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), acoplado ao equipamento de análise por MEV. O EDS é considerado uma análise de cunho semi-quantitativo (WILLIAMS; REED, 2004). A composição química dos principais compostos analisados para a amostra precursora e o adsorvente A-500-70-K são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição química dos principais compostos presentes na amostra precursora e adsorvente A-500-70-K.

Amostra	Composição mássica (%)			
	C	O	Al	Cl
<b>Precursora</b>	60,30	36,86	0,18	0,29
<b>A-500-70-K</b>	96,53	ND	0,32	ND

Fonte: O autor.

Nota: ND – não detectado.

A metodologia confirmou o aumento considerável do teor de carbono, sendo que as concentrações mássicas elevaram de 60 % (precursora) para 96 % (A-500-700-K). A volatilização dos heteroátomos contribuiu para a perda de massa da amostra durante a pirólise, porém aumentou a concentração de carbono. Além disso, o aumento de carbono pode estar relacionado com a impregnação de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  não removido durante a etapa de lavagem do pirolisado. O teor de carbono é considerado elevado, como pode ser observado na Tabela 12, onde é apresentado a comparação dos dados com outros trabalhos disponíveis na literatura.

Compostos voláteis contendo o grupo oxigênio foram volatilizados durante a pirólise, diminuindo a concentração inicial de 36,86 %. Para a amostra A-500-70-K é esperado baixa concentração de oxigênio, considerando que foram identificados grupos funcionais oxigenados durante a análise FTIR.

O alumínio é um mineral absorvido pela planta de algodão durante a época de cultivo e sua composição pode variar de acordo com as características do solo. A análise da composição mineral de sementes de algodão realizada por He, Zhang e Olk (2015) identificou uma concentração mássica de alumínio próxima de 0,04 %. Como o alumínio tende a formar compostos não voláteis, o elemento permanece na amostra residual sólida após o processo de pirólise, aumentando a concentração percentual.

Tabela 12 – Composição mássica de carbono de adsorventes produzidos a partir da pirólise de fibras a 500 °C.

<b>Material precursor</b>	<b>Composição mássica de carbono (%)</b>	<b>Referência</b>
Retalhos de tecido	96,53	Presente trabalho
Resíduos de linho	81,2	Illingworth, Williams e Rand (2012)
Resíduos de acrílico	71,4	Nahil e Williams (2010)
Algodão	97	Chiu e Ng (2012)

Fonte: O autor.

A presença de cloro pode estar relacionada tanto pela incorporação dos sais utilizados durante o banho de tingimento (KUMAR; SINHA, 2017). A pirólise promoveu a volatilização do cloro, deste modo não foi identificado o composto na amostra de adsorvente.

#### 4.5.4 Análises físicas e químicas

Na Tabela 13 são apresentados os resultados das análises físico-químicas de umidade (U), cinzas (CZ), material volátil (MV) e carbono fixo (CF) para a amostra precursora e adsorvente A-500-70-K.

A umidade foi de 7,94 % para a amostra precursora e 5,98 % para o adsorvente A-500-70-K, a diminuição ocorreu provavelmente devido à perda de compostos polares, com maior afinidade com a água, durante a etapa de pirólise. A perda de oxigênio após a pirólise, detectada nas análises por FTIR e EDS, diminuiu o caráter hidrofílico do adsorvente (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Os resultados se encontram de acordo aos dados encontrados na literatura. De acordo com Saheb e Jog (1999), as fibras celulósicas possuem alta afinidade com a água, sendo que a umidade varia entre 5-10 %. Segundo Nahil e Williams (2010), a umidade presente no

adsorvente é dependente da temperatura de pirólise realizada, para 500 °C os autores obtiveram um adsorvente produzido de resíduos de tecido acrílico com 4,7 % de umidade base seca.

Com base na Tabela 13, pode-se observar o baixo percentual de cinzas para as duas amostras (0,33 % para a amostra precursora e 1,90 % para o adsorvente A-500-70-K). O processo de pirólise aumenta a concentração de cinza devido à perda da água e compostos orgânicos em forma de gás. O teor de cinzas obtido para a amostra precursora está de acordo com dados observados na literatura, pesquisa efetuada por Dorez et al. (2014) apresentou concentração de cinza de fibras naturais variando de 0,3-1,6 %.

Tabela 13 – Valores de umidade (U), cinzas (CZ), material volátil (MV) e carbono fixo (CF) da amostra precursora e adsorvente A-500-70-K (em base seca).

<b>Amostra</b>	<b>U (%)</b>	<b>CZ (%)</b>	<b>MV (%)</b>	<b>CF (%)</b>
<b>Precursora</b>	7,94	0,33	79,23	20,44
<b>A-500-70-K</b>	5,98	1,90	45,63	52,46

Fonte: O autor.

As cinzas são substâncias inorgânicas compostas de óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, entre outros (ZHOU et al., 2017) . A presença de cinzas em processos de adsorção é indesejável pois são compostos estáveis que não contribuem com sítios ativos. Além disso, a presença de cinzas pode alterar o pH da solução (GUIMARÃES, 2006). De acordo com Dabrowski et al. (2005), até 20 % de cinzas são aceitáveis para um adsorvente carbonoso.

Para a amostra precursora foi obtido 79,23 % de MV e 20,44 % de CF. Para a fabricação de adsorvente é ideal utilizar amostras com altos teores de CF. Enquanto o CF constitui boa parte do adsorvente, pois permanece na amostra após a pirólise, a volatilização de MV é responsável pela formação dos poros.

A diminuição de MV para o adsorvente está relacionada com a perda de oxigênio identificado na análise por EDS e concorda com a perda da ligação C=O, detectada por FTIR. Isto indica que, na etapa de pirólise, a quebra das ligações envolvendo o grupo funcional C=O ocasionou a formação de compostos voláteis oxigenados, como CO<sub>2</sub> e CO.

A concentração de MV e CF para o adsorvente A-500-70-K foi de 45,63 % e 52,46 %, respectivamente. O aumento de CF é justificado pela perda de MV durante o processo de pirólise. O percentual de CF

influencia diretamente na capacidade do adsorvente. Okeola e Odebunmu (2010) realizaram estudos com corante reativo e identificaram que as maiores capacidades de adsorção foram obtidas para os adsorventes com maiores percentuais de CF.



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Os resultados de pirólise indicam que, na ausência de ativação química, a volatilização dos gases se procede em grande maioria a uma temperatura de 500 °C durante os primeiros 70 min. Uma vez impregnado  $K_2CO_3$  na amostra, o agente funciona como catalizador na gaseificação da matriz carbonácea no processo de pirólise. Este processo é indicado para a formação de adsorvente do tipo granular ou em pó, pois rompe a estrutura das fibras.

O pré-tratamento da amostra precursora com  $K_2CO_3$  foi importante para as características texturais do adsorvente. A formação de micro e mesoporos e área de superfície foram máximas utilizando a ativação. Essas características proporcionaram os melhores resultados para adsorção com corante RB5.

A estrutura ramificada do corante RB5 influencia na adsorção no poro. O corante adsorveu melhor nos adsorventes que apresentaram maior volume de mesoporos. Entretanto, a distribuição de poros dos adsorventes pesquisados indica uma grande quantidade de poros inferiores a 20 Å (microporos).

A adsorção com o corante RB5 é favorecida em pH ácido e 25 °C. É caracterizado por um processo exotérmico e adsorção predominantemente física.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais indicando que a adsorção na superfície e a difusão no poro são etapas determinantes na velocidade de adsorção. O ajuste ao modelo de equilíbrio de Langmuir indica a presença de sítios homogêneos. O modelo de Freundlich se ajustou em 25 °C, corroborando com a ocorrência do processo de adsorção física.

A análise por FTIR do adsorvente A-500-70-K revelou a presença de diversos grupos funcionais oxigenados, como carboxilas, lactonas, fenóis e anidridos carboxílicos. Esses grupos garantem as características ácidas do adsorvente A-500-70-K, responsáveis pelo PCZ e pIE abaixo da neutralidade. Esta análise ainda identificou a perda de compostos oxigenados durante a pirólise, e favoreceu a formação de insaturações na amostra de adsorvente.

Os adsorventes A-500-70 e A-500-120, sem ativação química, podem constituir uma alternativa econômica para processos de adsorção,

pois adsorveram parte do corante presente na solução. Além disso, não exigem gastos com reagentes para ativação.

O adsorvente A-500-70-K apresentou bons resultados com adsorvente para efluentes têxteis, inclusive com resultados superiores ao adsorvente comercial usualmente empregado no setor têxtil. Além disso, dispensa a necessidade de gasto energético para aumentar a eficiência de remoção, visto que os melhores resultados de adsorção foram encontrados em 25 °C.

O adsorvente produzido de retalhos têxteis mostrou-se eficiente como para adsorção com RB5. Sobretudo o adsorvente ativado com  $K_2CO_3$ , que removeu completamente o corante com apenas  $6 \text{ g.L}^{-1}$  de adsorvente. Além disso criou-se a possibilidade de reuso de um resíduo na própria indústria têxtil, como adsorvente para o processo de tratamento de efluente.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho realizado abre uma série de opções de estudos complementares, que são sugeridos a seguir:

- a) Preparar e caracterizar o adsorvente ativado com  $K_2CO_3$  em temperaturas de pirólise abaixo de 500°C e tempo de pirólise menor que 70 min;
- b) Realizar os ensaios de cinética e equilíbrio com o adsorvente A-500-70-K em diferentes condições de pH, variando a classe do corante e o tipo de efluente;
- c) Promover o estudo de adsorção em coluna de leito fixo;
- d) Otimizar o processo de lavagem do pirolisado buscando reduzir a quantidade de água necessária para remoção do  $K_2CO_3$ ;
- e) Criar um processo de recuperação de  $K_2CO_3$  eliminada na etapa de lavagem do pirolisado;
- f) Quantificar e realizar um estudo do bio-óleo produzido durante a pirólise;
- g) Avaliar a capacidade de dessorção do adsorvente.

## REFERÊNCIAS

- ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. Disponível em: <[http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha\\_rtcc.pdf](http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf)>. Acesso em: 23 ago. 2016.
- ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. Setor têxtil e de confecção - Momento atual e agenda de trabalho. Disponível em: <[http://www.abit.org.br/conteudo/links/apresentacoes/2016/app-circuito-para\\_fernando.pdf](http://www.abit.org.br/conteudo/links/apresentacoes/2016/app-circuito-para_fernando.pdf)>. Acesso em: 8 jun. 2017.
- ABRELPE. **Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais**. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. São Paulo, 2012.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- ADINATA, D.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. **Bioresource technology**, v. 98, n. 1, p. 145–149, jan. 2007.
- AL-DEGS, Y. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927–935, 15 fev. 2000.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; YOSHIDA, S.; OYA, A. Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibres. **Carbon**, v. 32, n. 7, p. 1277–1283, 1994.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 320–330, 1996.
- ALTUN, Ş. Prediction of textile waste profile and recycling Opportunities in Turkey. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 94, n. 5, p. 16–20, 2012.
- AVELAR, N. V. **Potencial dos resíduos sólidos da indústria têxtil para fins energéticos**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- AVELAR, N. V.; REZENDE, A. A. P.; CARNEIRO, A. de C. O.; SILVA, C. M. Evaluation of briquettes made from textile industry solid waste. **Renewable Energy**, v. 91, p. 417–424, 2016.
- BADANI, Z.; AIT-AMAR, H.; SI-SALAH, A.; BRIK, M.; FUCHS, W. Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. **Desalination**, v. 185, n. 1–3, p. 411–417, nov. 2005.
- BALASUBRAMANIAN, J.; SABUMON, P. C.; LAZAR, J. U.; ILANGOVAN, R. Reuse of textile effluent treatment plant sludge in building materials. **Waste Management**, v. 26, n. 1, p. 22–28, jan.

2006.

- BALLAV, N.; DEBNATH, S.; PILLAY, K.; MAITY, A. Efficient removal of Reactive Black from aqueous solution using polyaniline coated ligno-cellulose composite as a potential adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 387–396, set. 2015.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. Disponível em: <[http://www.feam.br/images/stories/producao\\_sustentavel/guias\\_tecnico\\_s\\_ambientais/guia\\_textil.pdf](http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/guias_tecnico_s_ambientais/guia_textil.pdf)>. Acesso em: 16 mar. 2016.
- BENADDI, H.; BANDOSZ, T. ; JAGIELLO, J.; SCHWARZ, J. ; ROUSAUD, J. ; LEGRAS, D.; BÉGUIN, F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. **Carbon**, v. 38, n. 5, p. 669–674, jan. 2000.
- BOEHM, H. . Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, fev. 2002.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.
- BRÍGA-SÁ, A.; NASCIMENTO, D.; TEIXEIRA, N.; PINTO, J.; CALDEIRA, F.; VARUM, H.; PAIVA, A. Textile waste as an alternative thermal insulation building material solution. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 155–160, jan. 2013.
- BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. Sherbrooke: Society of Dyers and Colourists, 2001.
- BRUM, S. S. **Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos de carvão ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CETIN, S.; PEHLIVAN, E. The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 298, n. 1–2, p. 83–87, abr. 2007.
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002.
- CHEN, W.; LIU, X.; HE, R. L.; LIN, T.; ZENG, Q. F.; WANG, X. G. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder Technology**, v. 234, p. 76–83, jan. 2013.
- CHIU, K.-L.; NG, D. H. L. Synthesis and characterization of cotton-made

- activated carbon fiber and its adsorption of methylene blue in water treatment. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 102–110, nov. 2012.
- COSTA, A.; ROCHA, E. Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. **BNDES Setorial**, p. 159–202, 2009.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering**. 5<sup>a</sup> ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.
- DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005.
- DE JAGER, D.; SHELDON, M. S.; EDWARDS, W. Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system. **Separation and Purification Technology**, v. 135, p. 135–144, out. 2014.
- DEMAJOROVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos. **Revista de Administração de Empresas**, v. 35, n. 3, p. 88–93, 1995.
- DENG, H.; LI, G.; YANG, H.; TANG, J.; TANG, J. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 373–381, out. 2010.
- DINGER, D. Medidas de Pontos Isoelétricos sem o uso de analisador de potencial zeta. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 3, 2006.
- DOREZ, G.; FERRY, L.; SONNIER, R.; TAGUET, A.; LOPEZ-CUESTA, J.-M. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323–331, 2014.
- DYSTAR. **Ficha de dados de segurança - Preto Intenso Remazol N gran 150 %**. São Paulo, 2002.
- EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 997–1005, 2010.
- EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 3, p. 174–184, fev. 2008.
- EPSTEIN, J.; MICHAEL, J.; MANDONA, C.; MARQUES, F.; DIAS-CABRAL, A. C.; THRASH, M. Modeling Langmuir isotherms with the Gillespie stochastic algorithm. **Journal of chromatography. A**, v. 1380, p. 81–7, 6 fev. 2015.
- EREN, Z.; ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 1–10, jun. 2006.

- FIESC. **Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina.** Desempenho e perspectivas da indústria catarinense. Florianópolis, v.14, 2014. Disponível em <<http://www2.fiescnet.com.br/web/recursos/VUUSR05EWXdNdz09>>. Acesso em: 17 novembro 2015.
- FERREIRA, C.; RIBEIRO, A.; OTTOSEN, L. Possible applications for municipal solid waste fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 96, n. 2–3, p. 201–216, jan. 2003.
- FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1–2, p. 2–7, fev. 2010.
- FREIRE, E.; LOPES, G. B. Implicações da Política Nacional de Resíduos Sólidos para as práticas de gestão de resíduos no setor de confecções. **Revista de Design, Inovação e Gestão Estratégica**, v. 4, p. 22, 2013.
- FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, 1906.
- GRIECO, E. M.; BALDI, G. Pyrolysis of polyethylene mixed with paper and wood: Interaction effects on tar, char and gas yields. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 32, n. 5, p. 833–9, maio 2012.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- GUIMARÃES, I. DA S. . **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Bahia com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- GULNAZ, O.; KAYA, A.; DINCER, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. **Journal of hazardous materials**, v. 134, n. 1–3, p. 190–6, 30 jun. 2006.
- GURTEN, I. I.; OZMAK, M.; YAGMUR, E.; AKTAS, Z. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 73–81, fev. 2012.
- HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K. Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315–377, 2007.
- HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.
- HAWLEY, J. M. **Recycling in Textiles.** Abington: Woodhead Publishing Ltd, 2006.
- HE, Z.; ZHANG, H.; OLK, D. C. Chemical composition of defatted cottonseed and soy meal products. **PloS one**, v. 10, n. 6, p. e0129933, 16 jan. 2015.

- HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. November, p. 332–340, 1998.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- HUIDOBRO, A.; PASTOR, a. C.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon - Part IV. Chemical activation. **Carbon**, v. 39, n. 3, p. 389–398, 2001.
- ILLINGWORTH, J. M.; WILLIAMS, P. T.; RAND, B. Novel Activated Carbon Fibre Matting from Biomass Fibre Waste. **Proceedings of the ICE - Waste and Resource Management**, v. 165, n. 3, p. 123–132, 1 ago. 2012.
- INDÚSTRIAS QUÍMICAS CARBOMAFRA S.A. **Produtos e aplicações**. Disponível em: <<http://www.carbomafra.com.br/produtos.htm>>. Acesso em: 25 jan. 2017.
- JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos Avançados**, v. 25, n. 71, p. 135–158, 2011.
- JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $H_3PO_4$  activation. **Carbon**, v. 36, n. 7–8, p. 1085–1097, jan. 1998.
- JIA, L.; NG, D. H. L.; SONG, P.; KONG, C.; SONG, Y.; YANG, P. Preparation and characterization of high-surface-area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. **Biomass and Bioenergy**, v. 75, p. 189–200, abr. 2015.
- KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 116–123, jan. 2016.
- KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto  $H_3PO_4$ -activated rubber wood sawdust. **Journal of colloid and interface science**, v. 292, n. 2, p. 354–62, 15 dez. 2005.
- KALKAN, E.; NADAROĞLU, H.; CELEBI, N.; TOZSIN, G. Removal of textile dye Reactive Black 5 from aqueous solution by adsorption on laccase-modified silica fume. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 31–33, p. 6122–6134, 2014.
- KASEMSET, C.; CHERNSUPORNCHAI, J.; PALA-UD, W. Application of MFCA in waste reduction: case study on a small textile factory in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, set. 2014.
- KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing

- effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 50–57, jan. 2015.
- KIM, M. H.; HWANG, C.-H.; KANG, S. Bin; KIM, S.; PARK, S. W.; YUN, Y.-S.; WON, S. W. Removal of hydrolyzed Reactive Black 5 from aqueous solution using a polyethylenimine–polyvinyl chloride composite fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 18–25, nov. 2015.
- KOBIRAJ, R.; GUPTA, N.; KUSHWAHA, A. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for the adsorption of brilliant green dye from aqueous solutions onto eggshell powder. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 19, n. 1, p. 26–31, 2012.
- KOKABIAN, B.; BONAKDARPOUR, B.; FAZEL, S. The effect of salt on the performance and characteristics of a combined anaerobic–aerobic biological process for the treatment of synthetic wastewaters containing Reactive Black 5. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 363–372, abr. 2013.
- KUMAR, R.; SINHA, A. Biphasic reduction model for predicting the impacts of dye-bath constituents on the reduction of tris-azo dye Direct Green-1 by zero valent iron (Fe<sup>0</sup>). **Journal of Environmental Sciences**, v. 52, p. 160–169, 2017.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. de; DUR?N, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LI, N.; MA, X.; ZHA, Q.; KIM, K.; CHEN, Y.; SONG, C. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry. **Carbon**, v. 49, n. 15, p. 5002–5013, dez. 2011.
- LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25–33, 2007.
- LILLO-RÓDENAS, M. .; LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, a. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. **Carbon**, v. 39, n. 5, p. 751–759, 2001.
- LIM, W. C.; SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAN, N. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 181–186, jul. 2010.
- LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.;

- CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, n. 8, p. 1215–1221, jan. 1999.
- LOURENÇO, N. ; NOVAIS, J. ; PINHEIRO, H. . Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2–3, p. 163–174, ago. 2001.
- MA, X.; OUYANG, F. Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 566–570, 2013.
- MAHMOOD, T.; SADDIQUE, M. T.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017–10023, 7 set. 2011.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier, 2006.
- MARTÍN-GULLÓN, I.; ANDREWS, R.; JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method. **Fuel**, v. 80, n. 7, p. 969–977, maio 2001.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 4<sup>a</sup> ed. Madrid: McGraw-Hill, 1998.
- MCKAY, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater**. Hong Kong: CRC Press, 1995.
- MCKEE, D. W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon. **Fuel**, v. 62, p. 170–175, 1983.
- MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; FREITAS, M. M. A.; SIEBIELEC, G.; STUCZYNSKI, T.; FIGUEIREDO, J. L. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, n. 1, p. 169–177, 2005.
- MESTRE, A. S.; BEXIGA, A. S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with  $K_2CO_3$ : kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. **Bioresource technology**, v. 102, n. 17, p. 8253–60, set. 2011.
- MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.
- MOHAMMAD-KHAH, A.; ANSARI, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. **International Journal of ChemTech Research**, v. 1, n. 4, p. 859–864, 2009.
- MORRIS, K. F.; LEWIS, D. M.; BROADBENT, P. J. Design and

- application of a multifunctional reactive dye capable of high fixation efficiency on cellulose. **Coloration Technology**, v. 124, n. 3, p. 186–194, 1 jun. 2008.
- MOURA, J. M.; GRÜNDMANN, D. D. R.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2259–2267, 2016.
- MOUSA, A. A. Synthesis and application of a polyfunctional bis(monochlorotriazine/sulphatoethylsulphone) reactive dye. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 747–752, 2007.
- MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 12, p. 2222–2234, 2002.
- NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Activated carbons from acrylic textile waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 1, p. 51–59, set. 2010.
- NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Surface chemistry and porosity of nitrogen-containing activated carbons produced from acrylic textile waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 228–237, mar. 2012.
- NAIK, J. R.; BIKSHAPATHI, M.; SINGH, R. K.; SHARMA, A.; VERMA, N.; JOSHI, H. C.; SRIVASTAVA, A. Preparation, surface functionalization, and characterization of carbon micro fibers for adsorption applications. **Environmental Engineering Science**, v. 28, n. 10, p. 725–733, 2011.
- NASSAR, M. Y.; ABDALLAH, S. Facile controllable hydrothermal route for a porous  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  nanostructure: synthesis, characterization, and textile dye removal from aqueous media. **RSC Adv.**, v. 6, n. 87, p. 84050–84067, 2016.
- NAWAZ, M. S.; GADELHA, G.; KHAN, S. J.; HANKINS, N. Microbial toxicity effects of reverse transported draw solute in the forward osmosis membrane bioreactor (FO-MBR). **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 323–329, 2013.
- NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 280–285, 10 jan. 2007.
- NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 131–135, nov. 2002.
- NORRIS, P.; HAGAN, S.; COHRON, M.; ZHAO, H.; PAN, W.-P.; LI, K. Application of fly ash as an adsorbent for Estradiol in animal waste. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 57–62, 2015.

- OKEOLA, F. O.; ODEBUNMI, E. O. Freundlich and Langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from agrowastes. **Advances in Natural and Applied Sciences**, v. 4, n. 3, p. 281–288, 2010.
- PASTOR, a. C.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, M. a. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. **Carbon**, v. 37, n. 8, p. 1275–1283, 1999.
- PURKAIT, M. K.; MAITI, A.; DASGUPTA, S.; DE, S. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. **Journal of hazardous materials**, v. 145, n. 1–2, p. 287–95, 25 jun. 2007.
- RIVAS, G. T. **Caracterización de la biosorción del cromo con hueso de aceituna**. Tese de doutorado, Universidade de Granada, Granada, 2006.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2824–2830, jun. 2002.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 271–294, jul. 1998.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLEZ, M. T. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n. 1, p. 15–23, jan. 1995.
- ROMERO, L. L.; VIEIRA, J. O. W. M.; MEDEIROS, L. A. R. De; MARTINS, R. F. Fibras artificiais e sintéticas. **BNDES Setorial**, p. 55–66, 1995.
- ROSA, E. V. C.; MATER, L.; SOUZA-SIERRA, M. M.; RÍGIG, L. R.; VIEIRA, L. M.; RADETSKI, C. M. Textile sludge application to non-productive soil: Physico-chemical and phytotoxicity aspects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 68, n. 1, p. 91–97, set. 2007.
- ROSAS, J. M.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. **Fuel**, v. 88, n. 1, p. 19–26, jan. 2009.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 2<sup>a</sup> ed. Kidlington: Elsevier, 1999.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.
- RUIZ, B.; GIRÓN, R. P.; SUÁREZ-RUIZ, I.; FUENTE, E. From fly ash of forest biomass combustion (FBC) to micro-mesoporous silica adsorbent materials. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 164–174, 2017.

- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. In: **Thermodynamics**. Durgapur: InTech, 2011. p. 349–364.
- SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. **Inc. Adv in Polymer Techn**, v. 18, n. 18, p. 351–363, 1999.
- SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. a. R. Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 291, p. 74–82, 2015.
- SANTOS, S. C. R.; VÍLAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 3, p. 999–1008, 30 maio 2008.
- SEMERARO, P.; RIZZI, V.; FINI, P.; MATERA, S.; COSMA, P.; FRANCO, E.; GARCÍA, R.; FERRÁNDIZ, M.; NÚÑEZ, E.; GABALDÓN, J. A.; FORTEA, I.; PÉREZ, E.; FERRÁNDIZ, M. Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins. **Dyes and Pigments**, v. 119, p. 84–94, ago. 2015.
- SHAO, M.; SHAO, J.-Z.; LIU, J.-Q.; XU, X.-K. Study on differences of reaction behavior of phenolic hydroxyl groups with vinyl sulfone reactive dyes and monochlorotriazine reactive dyes. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 9, p. 1865–1872, 2014.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. a. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. a.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SLOKAR, Y. M.; MAJCEN LE MARECHAL, A. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 4, p. 335–356, maio 1998.
- SOHAIMI, K. S. A. S. A.; NGADI, N.; MAT, H.; INUWA, I. M. M.; WONG, S. Synthesis, characterization and application of textile sludge biochars for oil removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1415–1422, 2017.
- SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- SONAI, G. G.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE OLIVEIRA, D.; DE SOUZA, A. A. U. The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of environmental**

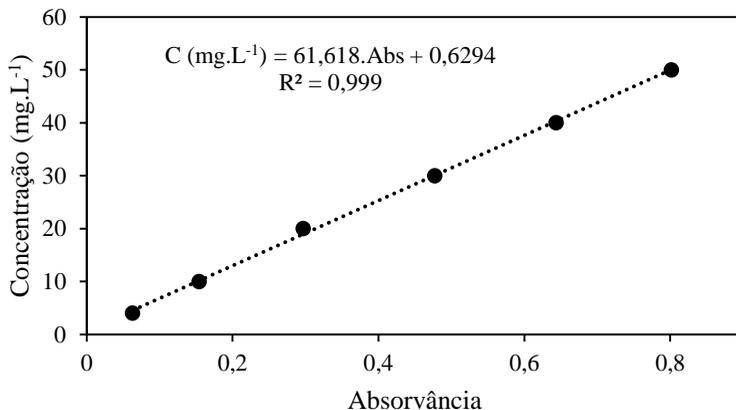
- management**, v. 168, p. 149–56, 1 mar. 2016.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
- UMPUCH, C.; SAKAEW, S. Adsorption characteristics of reactive black 5 onto chitosan-intercalated montmorillonite. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 11, p. 2962–2969, 2015.
- VASQUES, A. R. **Caracterização de adsorventes obtidos por Combustão e Pirólise de Lodo Residual e Aplicação no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- VASQUES, A. R.; DE SOUZA, S. M. G. U.; VALLE, J. A. B.; ULSON DE SOUZA, A. A. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 8, p. 1146–1155, ago. 2009.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.
- VILAR, V. **Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extração de Agar**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2006.
- VISA, M.; ISAC, L.; DUTA, A. Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 17, p. 6345–6352, jun. 2012.
- WALLENBERGER T., F.; WESTON, N. **Natural Fibers, Plastics and Composites**. New York: Kluwer Academic Publisher, 2004.
- WEN, W. Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char, or graphite. **Catalysis Reviews**, v. 22, n. 1, p. 1–28, 1980.
- WILLIAMS, P. T.; REED, A. R. High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 971–986, 2004.
- XUE, Y.; HOU, H.; ZHU, S. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 2, p. 272–279, 2009.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781–1788, 2007.
- YANG, R. T. **Adsorbents : Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- YOU, S.-J.; TENG, J.-Y. Anaerobic decolorization bacteria for the treatment of azo dye in a sequential anaerobic and aerobic membrane

- bioreactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, n. 5, p. 500–504, set. 2009.
- ZHENG, J.; ZHAO, Q.; YE, Z. Preparation and characterization of activated carbon fiber (ACF) from cotton woven waste. **Applied Surface Science**, v. 299, p. 86–91, 2014.
- ZHOU, C.; LIU, G.; XU, Z.; SUN, H.; LAM, P. K. S. Effect of ash composition on the partitioning of arsenic during fluidized bed combustion. **Fuel**, v. 204, p. 91–97, 2017.
- ZHU, M.-X.; LEE, L.; WANG, H.-H.; WANG, Z. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. **Journal of hazardous materials**, v. 149, n. 3, p. 735–41, 19 nov. 2007.
- ŽUNIĆ, M.; JOVIĆ-JOVIČIĆ, N.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.; BANKOVIĆ, P.; MOJOVIĆ, Z.; IVANOVIĆ-ŠAŠIĆ, A.; JOVANOVIĆ, D. Thermodynamics of the adsorption of different dyes onto bentonite modified with hexadecyltrimethylammonium cation. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 87, n. 13, p. 2260–2263, 2013.

## APÊNDICE – Figuras

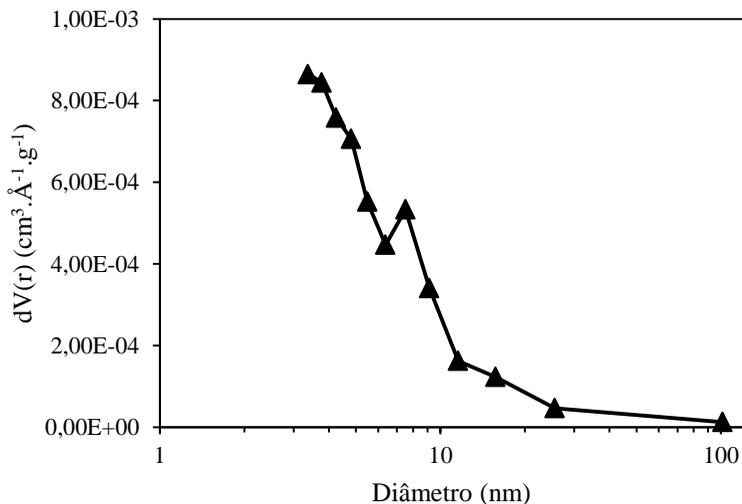
Neste apêndice são apresentadas algumas imagens que tiveram relevância para o trabalho.

Figura A.1 – Curva de calibração do corante RB5.



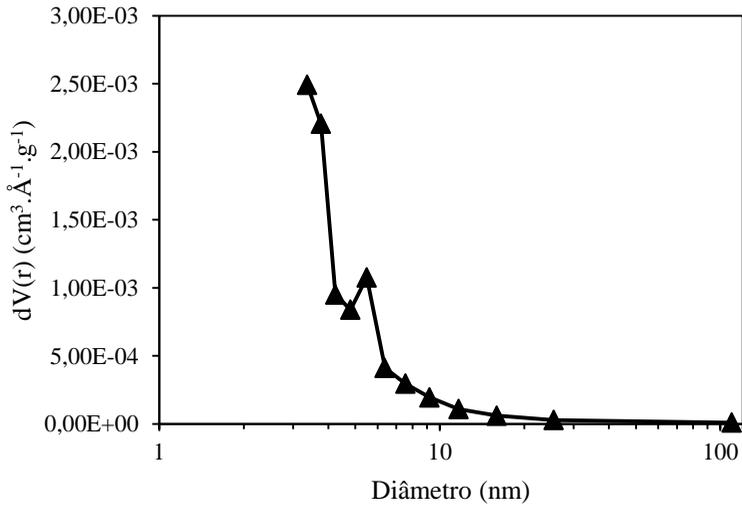
Fonte: O autor.

Figura A.2 – Distribuição de volume de poros para a amostra A-500-120.



Fonte: O autor.

Figura A.3 – Distribuição de volume de poros para a amostra A-700-120.



Fonte: O autor.