



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL

Larissa Maebara

**Obtenção, caracterização e aplicação de adsorvente a partir de pirólise dos resíduos
têxteis provenientes do processo de felpagem da indústria têxtil**

Blumenau

2022

Larissa Maebara

**Obtenção, caracterização e aplicação de adsorvente a partir de pirólise dos resíduos
têxteis provenientes do processo de felpagem da indústria têxtil**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina
Orientador: Prof^a Dr^a. Selene M. de A. Guelli Ulson de Souza
Coorientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle
Coorientador: Dr. Jeferson Correia

Blumenau

2022

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

Maebara, Larissa

Obtenção, caracterização e aplicação de adsorvente a partir de pirólise dos resíduos têxteis provenientes do processo de felpagem da indústria têxtil / Larissa Maebara ; orientador, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, José Alexandre Borges Valle, coorientador, Jeferson Correia , 2022.

89 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. I. Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene Maria. II. Borges Valle, José Alexandre . III. Correia , Jeferson IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil. V. Título.

Larissa Maebara

Obtenção, caracterização e aplicação de adsorvente a partir de pirólise dos resíduos têxteis provenientes do processo de felpagem da indústria têxtil

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^ª. Cátia Rosana Lange de Aguiar,
Dr^ª. Universidade Federal de Santa Catarina

Dr^ª. Luciana Prazeres Mazur,
Universidade Estadual de Campinas

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof^ª. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza,
Dr^ª. Orientadora Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 2022.

Este trabalho é dedicado à Deus e a minha querida família, que me apoiaram em todas as fases da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde e sabedoria para trilhar o meu caminho. Aos meus pais Edson e Iza, meu irmão Caique pelo amor, carinho e apoio, pelo incentivo na realização desse sonho.

Aos meus queridos amigos Gabriela, Elizandra, Kainan e Letícia foram importantes durante esta caminhada, compartilhando momentos de muito estudo e alegrias que juntos passamos.

À Brandili Têxtil LTDA, por ter disponibilizado amostras e tempo para realização de testes, a toda equipe de sustentabilidade pelo apoio e incentivo na realização do mestrado.

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 Têxtil pelo apoio e suporte fornecidos para a realização deste trabalho. Ao Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do curso de Engenharia Química e de Alimentos, do centro de Florianópolis, e aos Laboratórios de Beneficiamento (LABENE) e Laboratório de Fenômenos de Transporte (LAFET), do curso de Engenharia Têxtil do centro de Blumenau, por ter cedido os equipamentos e estrutura para desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado por ter cedido o Laboratório de Controle de Processos (LCP) para a análise de TGA. A Dr^a. Luciana Prazeres por todo auxílio necessário no agendamento e encaminhamento de todas as amostras e apoio no LABMASSA. A Daniela Bresolin pela disposição na realização das análises. A Fernanda Volpatto da Central de Análises responsável pela realização das análises de FTIR.

A minha orientadora Prof.^a Dr^a. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza pelo privilégio de ter me recebido, por todo o apoio e aprendizado proporcionado. Aos coorientadores Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle e Jeferson Correia pelos conhecimentos transmitidos e esforços na execução do trabalho. A todo corpo docente, técnicos administrativos, pesquisadores, alunos da UFSC de Florianópolis e Blumenau, que contribuíram para o trabalho de forma direta ou indireta, muito obrigada!

“Julgue seu sucesso pelas coisas que você teve que renunciar para conseguir”.

Dalai Lama.

RESUMO

O setor têxtil é um dos que possui maior potencial de geração de resíduos e de impactos ambientais, desde a geração de efluentes líquidos até os resíduos sólidos gerados no processo e pós-consumo. O processo de adsorção é uma das alternativas de tratamento que vem ganhando importância na indústria têxtil na remoção de corantes de efluentes industriais. Em paralelo, a responsabilidade socioambiental com os resíduos sólidos traz a necessidade de reciclá-los em subprodutos com possível geração de fonte de renda secundária. Neste trabalho, aplicaram-se técnicas para a preparação de adsorvente a partir de pirólise e ativação química em resíduos têxteis de algodão provenientes do processo de felpagem têxtil para obter ganhos sustentáveis como alternativa de matéria-prima no tratamento de efluentes e redução nas disposições em aterros sanitários. A preparação do adsorvente envolveu o tratamento térmico por pirólise a 500 °C, tempo de 70 min e tratamento químico com K_2CO_3 . A amostra obtida foi caracterizada por análises físico-químicas, Análise Termogravimétrica (TGA), Análises texturais (BET), Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) e determinação de grupos funcionais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram submetidas a ensaios de adsorção com corante *Reactive Red 198* (RR198), cujos resultados indicaram que o processo de ativação química é fundamental para aumentar a eficiência de adsorção. A capacidade de adsorção para o adsorvente ativado com K_2CO_3 foi $8,05 \text{ mg.g}^{-1}$, apresentou estrutura porosa, alcançando $313,60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de área de superfície e características ácidas, com $pH_{PCZ} = 4,4$. Os ensaios cinéticos indicaram que a maior parte do corante é adsorvida nos primeiros 270 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 e possui características físico-químicas necessárias para adsorver o corante têxtil RR198, a fim de ser aplicado na remoção de corantes têxteis em tratamento de efluentes, diminuindo consequentemente custos com tratamento de efluentes e disposição de resíduos sólidos.

Palavras-chave: Adsorção. Resíduos têxteis. Felpagem têxtil. *Reactive Red 198*.

ABSTRACT

The textile sector is one of those with the greatest potential for generating solid waste and environmental impacts, from the generation of liquid effluents to solid waste generated in the process and post-consumption. The adsorption process is one of the treatment alternatives that has been gaining importance in the textile industry for removing dyes from industrial effluents. In parallel, social and environmental responsibility with solid waste brings the need to recycle them into by-products with possible generation of secondary income. In this work, techniques were applied for the preparation of an adsorbent from pyrolysis and chemical activation on cotton textile waste from the textile plush process to obtain sustainable gains as an alternative raw material in the treatment of effluents and reduction in landfill disposal. The preparation of the adsorbent involved thermal treatment by pyrolysis at 500 °C, time of 70 min and chemical treatment with K_2CO_3 . The sample will be characterized by physicochemical analysis, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, textural analysis, zero charge point and determination of functional groups by infrared spectroscopy with Fourier transform. The sample obtained will also be submitted to adsorption tests with dye Reactive Red 198 (RR198), whose results indicated that the chemical activation process is essential to increase the adsorption efficiency. The adsorption capacity for the adsorbent activated with K_2CO_3 was $8,05 \text{ mg.g}^{-1}$, it presented a porous structure, reaching $313,60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ of surface area and acidic characteristics, with $\text{pH}_{\text{pcz}} = 4,4$. The kinetic tests indicated that most of the dye is adsorbed in the first 270 min of adsorption. Fitting to kinetic models indicates that the limiting step of the process is pore diffusion and surface adsorption. Fitting to Langmuir equilibrium models indicates monolayer formation. Adsorption is physical and exothermic. The prepared adsorbent represents an excellent alternative for the reuse of waste and has physicochemical characteristics necessary to adsorb the textile dye RR198, in order to be applied in the removal of textile dyes in effluent treatment, consequently decreasing costs with effluent treatment and solid waste disposal.

Keywords: Adsorption. Textile waste. Textile plush. Reactive Red 198.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparativo da % de municípios por destinação final de resíduos no ano de 2020.	33
Figura 2 – Métodos para tratamento de efluentes líquidos para remoção de cor.	38
Figura 3 – Curvas de isotermas de adsorção.	50
Figura 4 – Número de publicações indexadas pela base de dados Scopus, utilizando "adsorption", "plush", ou "adsorbent" e "waste and textile" como palavras-chave de pesquisa.	45
Figura 5 – Fluxograma global da metodologia experimental.....	46
Figura 6 – Amostra de resíduo de algodão oriundo de felpagem.	47
Figura 7 – Sistema de pirólise à vácuo.....	49
Figura 8 – Adsorvente obtido após pirólise quimicamente ativada com K_2CO_3 (A-500-70). .	57
Figura 9 – Bio-óleo formado no processo de pirólise.....	58
Figura 10 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra precursora.....	61
Figura 11 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra ativada com K_2CO_3	62
Figura 12 – Distribuição de volume de poros para amostras de carvão comercial (A-CA-119), amostra precursora e adsorvente ativado quimicamente com K_2CO_3 (A-500-70).....	64
Figura 13 – Resultados do pH_{PCZ} para as amostras de carvão comercial (a) e adsorvente ativado quimicamente com K_2CO_3 (b).....	65
Figura 14 – Análises FTIR para as amostras precursora, pirolisada (A-500-70) e comercial (A- CA119).....	66
Figura 15 – Relação entre a concentração final e inicial de corante em ausência de adsorvente. Em temperatura ambiente, pH 2 a 12, soluções 40 mg.L^{-1} de corante RR198.....	68
Figura 16 – Varredura da solução do corante reativo RR 198.	69
Figura 17 – Capacidade de adsorção no equilíbrio para A-CA-119 e A-500-70. Em temperatura ambiente, pH = 3, 5, 7 e 11, soluções 40 mg.L^{-1} de corante RR198 e 1 g.L^{-1} de adsorvente. .	70
Figura 18 – Soluções 40 mg.L^{-1} pH 5 de corante RR198 e 3 g.L^{-1} de adsorvente A-500-70. .	71
Figura 19 – Remoção de corante no equilíbrio para o adsorvente A-500-70, em pH 3, 5 e 7, temperatura ambiente, 40 mg.L^{-1} de corante RR198 e $0,05\text{ g.L}^{-1}$ a $0,35\text{ g.L}^{-1}$ de adsorvente..	71

Figura 20 – Remoção de corante no equilíbrio para o adsorvente comercial A-CA-119, em pH 3, 5 e 7, temperatura ambiente, 40 mg.L ⁻¹ de corante RR198 e 0,05 g.L ⁻¹ a 0,35 g.L ⁻¹ de adsorvente.....	72
Figura 21 – Cinética de adsorção do corante RR198, para o adsorvente A-CA-119 em pH 7, 40 mg.L ⁻¹ de corante, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente, temperatura 25 °C: pontos experimentais e ajuste ao modelo de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich.....	74
Figura 22 – Cinética de adsorção do corante RR198, para o adsorvente A- 500-70 em pH 7, 40 mg.L ⁻¹ de corante, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente, temperatura 25 °C: pontos experimentais e ajuste ao modelo de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich.	74
Figura 23 – Cinética de adsorção do corante RR198, para os adsorventes A-CA-119 (1) e A- 500-70 (2) em pH 7, 40 mg.L ⁻¹ de corante, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente, temperatura 25 °C: pontos experimentais e ajuste ao modelo de Difusão Intrapartícula.....	75
Figura 24 – Curvas de equilíbrio de adsorção para o adsorvente A-500-70, em pH 7, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente, para as temperaturas de 25 °C e 45 °C.....	77

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais processos do beneficiamento têxtil e suas respectivas finalidades básicas.	34
Quadro 2 – Principais resíduos gerados no beneficiamento têxtil.....	34
Quadro 3 – Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes.	39
Quadro 4 – Principais diferenças entre adsorção química e física.	44
Quadro 5 – Fator de separação e tipo de isoterma.	52
Quadro 6 – Métodos utilizados para caracterização de amostra de materiais sólidos adsorventes ou precursores.....	54
Quadro 7 – Características do corante <i>Reactive Red 198</i>	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos de adsorção com diferentes adsorventes de resíduos têxteis.....	43
Tabela 2 – Resultados das análises físico-químicas da amostra precursora e adsorvente.	59
Tabela 3 – Resultados da caracterização textural do carvão comercial (A-CA-119), amostra precursora e adsorvente ativado quimicamente com K_2CO_3 (A-500-70).	63
Tabela 4 – Áreas de superfície de adsorventes de resíduos têxteis apresentados em diferentes estudos de adsorção.....	64
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-primeira, Pseudo-segunda ordem e Elovich e Difusão Intrapartícula, para os adsorventes A-CA-119 e A-500-70 em pH 7, soluções 40 mg.L^{-1} de corante RR198, 3 g.L^{-1} de adsorvente, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$	76
Tabela 6 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir, para o adsorvente A-500-70.	78
Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Freundlich e Langmuir, para o adsorvente A-500-70.....	79
Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção com corante RR198 e temperatura de 25°C apresentados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura (E_a , ΔH^0 e ΔG^0 em kJ.mol^{-1} , .	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos e Efluentes
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner and Halenda
CAS	Chemical Abstracts Service
CF	Carbono Fixo
C.I.	Color Index
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
FIESC	Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LABENE	Laboratório de Beneficiamento
LABMAM	Laboratório de Meio Ambiente
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
MV	Material Volátil
NBR	Norma Técnica Brasileira
pH _{PCZ}	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
TGA	Análise Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
b	Constante de dessorção ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)
C	Constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
C_e	Concentração do soluto na fase aquosa no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_{eq}	Concentração de equilíbrio de corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_0	Concentração inicial de corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
CF	Teor de carbono fixo expresso (%)
CZ	Teor de cinzas em base seca (%)
C_{ref}	Concentração de equilíbrio do soluto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
h	Velocidade inicial de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
K_b	Constante de equilíbrio do processo de adsorção em temperaturas determinadas
K_F	Indicador da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$)
k_1	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
k_{dif}	Coefficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)
k_L	Constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
k_n	Constante de velocidade da reação de ordem n
k_o	Fator de frequência independente da temperatura
MV	Teor de materiais voláteis na base seca expressa em %
m	Massa de adsorvente (g)
m_1	Massa da bandeja vazia ou cadinho (g)
m_2	Massa da bandeja ou cadinho com a amostra úmida (g)
m_3	Massa da bandeja ou cadinho com a amostra seca (g)
m_a	Massa da amostra (g)
n	Parâmetro empírico da equação de Freundlich (adimensional);
q_1	Quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_2	Quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_e	Quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
$q_{máximo}$	Capacidade máxima de adsorção correspondente para cobrir a monocamada ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

q_t	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R	Constante dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
T	Temperatura absoluta (K)
t	Tempo de adsorção (min)
UT_B	Umidade total (%)
V	Volume de solução (L)
$\lambda_{\text{máximo}}$	Comprimento de onda de máxima absorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	OBJETIVOS.....	30
1.1.1	Objetivo Geral	30
1.1.2	Objetivos Específicos	30
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.1	CENÁRIO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	32
2.2	CORANTES TÊXTEIS	35
2.2.1	Corantes reativos	35
2.3	EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL	36
2.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	37
2.5	CARACTERÍSTICAS DE ADSORVENTES	40
2.5.1	Porosidade.....	40
2.5.2	Ponto de Carga Zero.....	40
2.5.3	Grupos Funcionais.....	40
2.6	PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES	41
2.7	PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	42
2.7.1	Adsorção física e química	44
2.7.1.1	<i>Ativação Química com Carbonato de Potássio</i>	44
2.7.2	Cinética de adsorção	45
2.7.2.1	<i>Cinética de pseudo-primeira ordem</i>	46
2.7.2.2	<i>Cinética de pseudo-segunda ordem.....</i>	47
2.7.2.3	<i>Modelo de Elovich.....</i>	48
2.7.2.4	<i>Modelo de Weber e Morris (difusão intrapartícula)</i>	48
2.7.3	Isotermas de adsorção	49
2.7.3.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	50
2.7.3.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	52
2.7.4	Termodinâmica de adsorção.....	52

2.8 Caracterização de adsorventes	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 MATERIAL.....	47
3.2 OBTENÇÃO DO ADSORVENTE	48
3.2.1 Ativação química.....	48
3.2.2 Pirólise da amostra.....	49
3.3 ENSAIOS ANALÍTICOS	50
3.3.1 Análises físico-químicas	50
3.3.1.1 Teor de Umidade.....	50
3.3.1.2 Teor de Cinzas	51
3.3.1.3 Teor de Materiais Voláteis	52
3.3.1.4 Teor de carbono fixo	52
3.3.2 Determinação de Grupos funcionais.....	52
3.3.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	53
3.4 Curva de calibração.....	53
3.5 Teste de precipitação de corante.....	53
3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	54
3.6.1 Influência do pH.....	55
3.6.2 Influência da concentração de adsorvente.....	55
3.6.3 Cinética de adsorção	55
3.6.4 Equilíbrio de adsorção	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 ATIVAÇÃO QUÍMICA E PIRÓLISE	57
4.2 CARACTERIZAÇÃO da amostra precursora e do adsorvente	59
4.2.1 Análises Físico-Químicas.....	59
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	60
4.2.3 Caracterização Textural	62
4.2.5 Determinação do pH no Ponto de Carga Zero	64
4.2.6 Grupos funcionais	66

4.2.6.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	66
4.3 Teste de precipitação do corante	67
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	68
4.4.1 Influência do pH na adsorção	69
4.4.2 Influência da concentração	71
4.4.3 Cinética de adsorção	73
4.4.4 Equilíbrio de adsorção	77
4.4.5 Termodinâmica de adsorção	79
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	81
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS.....	83
ANEXO A – Curva de calibração do corante reativo RR198	88

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, o Brasil é a maior cadeia têxtil completa do Ocidente, ou seja, possui no sistema produtivo desde a produção das fibras, como plantação de algodão, até os produtos de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiamentos, confecções e forte varejo. O faturamento da cadeia têxtil e de confecção em 2020 foi de R\$161 bilhões. O setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas juntos. O Brasil está entre os cinco maiores produtores e consumidores de denim do mundo e entre os quatro maiores produtores mundiais de malhas. O país é referência mundial em *design* de moda praia, *jeanswear* e *homewear*, tendo crescido também nos segmentos de *fitness* e lingerie (ABIT, 2020).

Segundo dados do Observatório FIESC, o setor têxtil e confecção em Santa Catarina, em 2020, ofereceu 161,28 mil empregos diretos (20,1% do total da indústria) em 8.937 estabelecimentos (17,2% da indústria de SC). Em 2021, o setor exportou 3,2% e importou 7,0% do total da indústria de Santa Catarina (OBSERVATÓRIO FIESC, 2022).

A cadeia têxtil e de confecção denota um caráter bastante diversificado; todo o produto final de cada fase do processo é a matéria-prima da fase seguinte, sendo cada setor composto por grande número de segmentos diferenciados, com dinâmicas, estruturas físicas e *players* próprios. Assim, essa imensa diversidade e descontinuidade do processo e produtos, e a grande possibilidade de utilização e combinação de matérias-primas, ocasiona diferentes oportunidades quanto ao processo técnico a ser utilizado, como também as formas de organização da produção, variando de acordo com o interesse da empresa e a velocidade de mudança do mercado (MARQUES; RODRIGUES DE ALMEIDA, 2014).

O conceito de moda rápida, também conhecida como *fastfashion*, transformou a percepção de roupas com valor agregado e duradouro em um produto com curto prazo no uso e descartável (HASLINGER *et al.*, 2019). Segundo UNIETHOS (2013), o somatório do aumento do volume de roupas produzidas, frequência nos gastos com produtos de preços baixos e a reduzida durabilidade gera consequências negativas, como: aumento no consumo de água, energia, químicos e consequente geração de resíduos têxteis.

Conforme a Lei Federal nº 12.305 de 2010 (BRASIL, 2010) que dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), o gerenciamento dos resíduos deve seguir uma ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos

e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. O objeto desse estudo conhecido como resíduo têxtil, proveniente do processo de felpagem, possui em sua maioria destinação em aterros industriais, que solucionam uma parte dos passivos ambientais (destinação em lixão e queima a céu aberto), no entanto, a destinação em aterros industriais não é a solução ideal na busca do desenvolvimento sustentável.

Desta forma, este estudo avaliou a utilização de pó de resíduo têxtil proveniente do processo de felpagem, como um adsorvente alternativo para o processo de remoção do corante reativo *Reactive Red 198* (RR198), podendo trazer ganhos sustentáveis como alternativa de matéria-prima no tratamento de efluentes e redução nas disposições em aterros sanitários, diminuindo conseqüentemente custos com tratamento de efluentes e disposição de resíduos sólidos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Obter um adsorvente alternativo a partir do processo de ativação química e pirólise a vácuo, utilizando como material precursor resíduos sólidos de algodão provenientes do processo felpagem da indústria têxtil, assim como, avaliar a sua aplicabilidade e eficiência do adsorvente produzido na remoção de corantes têxteis.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Produzir um material adsorvente a partir do resíduo de algodão proveniente do processo de felpagem da indústria têxtil, por meio de um tratamento térmico (pirólise) e tratamento químico com carbonato de potássio anidro;
- b) Conhecer as propriedades físico-químicas do material adsorvente e a amostra precursora através de análises de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo.
- c) Analisar os grupos funcionais (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), textural (BET) e ponto de carga zero (pH_{PCZ});

d) Avaliar a eficiência do processo de adsorção, a partir da remoção do corante têxtil *C.I. Reactive Red 198* por meio do adsorvente produzido e comparar com o adsorvente comercial Carbono Ativado 119 da empresa Carbomafra S.A;

e) Determinar os parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos para o adsorvente utilizando os modelos de isotermas de adsorção, como Langmuir e Freundlich, conforme o melhor ajuste.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dedicado à apresentação do estado da arte do tema abordado neste trabalho. É apresentado o cenário têxtil no estado de SC, os resíduos têxteis, processo de beneficiamento têxtil, tecnologia da pirólise, classificação dos corantes, efluentes líquidos têxteis, processo de adsorção e obtenção de adsorventes. Ao final do capítulo, são apresentadas as considerações finais a partir da análise crítica do estado da arte.

2.1 CENÁRIO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo o SEBRAE (2019), o estado de Santa Catarina é considerado o quinto estado com maior valor adicionado à indústria de transformação e o segundo com maior participação da indústria de transformação em seu PIB. Entre os anos 2000 e 2017, foram abertas 82.320 empresas de vestuário em SC (14% do total nacional). Em 2018, a produção do segmento de confecção de vestuário catarinense cresceu 6,1% (maior que a média nacional). Das empresas de confecção de vestuário em SC, 59% estão localizadas no Vale do Itajaí, 17% no sul catarinense e 5% grande Florianópolis.

O setor têxtil é um dos que possui maior potencial de geração de resíduos e de impactos ambientais, devido ao crescimento populacional mundial e às mudanças dos ciclos da moda e padrões de vida. Os resíduos têxteis são gerados a partir das sobras no processo de fabricação ou são rejeitados no processo, como exemplos: resíduos de corte e resíduos gerados durante a operação de costura, respectivamente. Na ausência de gerenciamento de resíduos têxteis, as principais destinações são incineração ou disposição em aterros, gerando impactos socioambientais, como contaminação dos lençóis freáticos e geração de gases de efeito estufa na queima de resíduos a céu aberto, além da produção do gás metano, originário da decomposição de tecido e gás amônia gerado da decomposição de têxteis orgânicos, como a lã (DISSANAYAKE *et al.*, 2021).

No Brasil, em torno de 49% dos municípios brasileiros utilizam o aterro sanitário para disposição dos resíduos sólidos, 45% dos municípios brasileiros possuem lixões para disposição dos resíduos sólidos e apenas 1% dos municípios possuíam usina de triagem no ano de 2020, de acordo com a Figura 1 (ABETRE, 2021).

Figura 1 – Comparativo da % de municípios por destinação final de resíduos no ano de 2020.



Fonte: Adaptado de ABETRE, (2021).

Baseado nesse cenário, a preocupação socioambiental está diante da quantidade significativa de geração de resíduos sólidos e suas dificuldades de destinação. Os aterros são importantes, já que solucionam uma parte do problema, porém, não são a solução ideal na busca do desenvolvimento sustentável. Conforme o artigo 9 da Lei nº 12.305 - Política Nacional de Resíduos Sólidos, deve-se adotar de forma continuada ações de não geração, redução, reutilização, e ter ciência de que os aterros devem ser utilizados apenas depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação disponíveis e economicamente viáveis.

Dentro do cenário têxtil, o beneficiamento é uma das principais operações nas quais o tecido é submetido à transformação do estado cru ao processo de acabamento. Segundo Cherem (2004), o beneficiamento é a última etapa de processamento têxtil e engloba o conjunto de operações do tecido pós-fabricação até o acabamento final que antecede as fases de manufatura de corte e costura, conforme Quadro 1.

Quadro 1 – Principais processos do beneficiamento têxtil e suas respectivas finalidades básicas.

Processos	Finalidade básica
Chamuscagem	Eliminar fibrilas da superfície do material têxtil, por meio da queima.
Purga/Limpeza	Remover materiais oleosos (graxos ou não) e impurezas por meio de reações de saponificação, emulsão e solvência para proporcionar hidrofiliabilidade ao substrato.
Alvejamento	Remover coloração amarelada (natural) do material têxtil.
Mercerização e caustificação	Aplicar tratamento alcalino do material têxtil com objetivo de melhorar propriedades físico-químicas da fibra (brilho, aumento da afinidade por corante, estabilidade dimensional, etc.).
Tingimento	Conferir coloração ao material têxtil, através do banho de tingimento.
Estamparia	Conferir coloração ao material têxtil de forma localizada, através da pasta de estampar.
Secagem	Retirar umidade do material, através de energia térmica.
Compactação	Proporcionar encolhimento do material (através de ação física), a fim de evitar encolhimento posterior da peça confeccionada, quando submetida à lavagem.
Calandragem	Eliminar vincos e conferir brilho por meio de cilindros aquecidos (mais utilizada em tecido de malha).
Felpagem	Conferir aspecto de felpa à superfície do material, podendo atuar como isolante térmico (utilizado em moletons, malhas soft, etc.) ou apenas alterar o aspecto (felpado).
Amaciamento	Conferir toque agradável ao material.

Fonte: Adaptado de BASTIAN, (2009).

Dentre os principais resíduos gerados no beneficiamento têxtil (Quadro 1), destaca-se o resíduo têxtil da felpagem, que é o objeto desse estudo, que tem sua origem no processo de beneficiamento (Quadro 2).

Quadro 2 – Principais resíduos gerados no beneficiamento têxtil.

Processo	Resíduos gerados
Fiação	Cascas, fibras, fios, cones, borras de fibra.
Beneficiamento	Fibras queimadas, fibras retiradas durante as operações de mercerização/caustificação, purga, lavagem e felpagem, pastas de estampar, telas, embalagens diversas, óleo térmico, banho de acabamento.
Tecelagem e/ou malharia	Cones, restos do banho de goma, embalagens diversas, fibras, fios, tecidos, óleo usado.
Enobrecimento	Fibras queimadas, fibras retiradas durante as operações de impregnação de álcali, alvejamento, purga, lavagem, felpagem, navalhagem e esmerilhagem, pastas de estampar, telas, embalagens diversas, óleo térmico e banho de acabamento.

Fonte: Adaptado de BASTIAN, (2009).

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Desde a era primitiva, os seres humanos têm fascínio pela cor e exploram os recursos naturais dos corantes disponíveis na flora e fauna para a coloração das fibras têxteis. A invenção do primeiro corante Mauve (Mauveine) por Perkin, em 1856, marcou o renascimento e é associada ao pioneirismo das indústrias químicas inglesas (SINGH; ARORA, 2011).

Anualmente, são produzidos mais de 1 milhão de toneladas de corantes e o maior consumidor dos corantes é a indústria têxtil, que emprega dois terços da produção total de corantes. Esse consumo representa um grande desafio ambiental devido ao alto consumo de água necessário para o processo de tingimento; as águas residuárias têxteis são ricas em sais, compostos orgânicos, corantes e surfactantes usados para fazer roupas resistentes a agentes químicos e biológicos (SINGH; ARORA, 2011; DURÁN-JIMÉNEZ *et al.*, 2019).

Os corantes são compostos orgânicos solúveis que geralmente são aplicados aos têxteis a partir de uma solução aquosa. Eles são projetados para se ligar fortemente às moléculas de polímero na fibra têxtil. Para garantir a padronização, beleza da cor, fixação do corante após lavagem e uso prolongado, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente (GUARATINI; ZANONI, 2000; MAHAPATRA, 2016).

Cada corante possui um nome e um número de índice de cores denominado C.I., conhecido, como *Color Index International*, uma lista abrangente universal de corantes e pigmentos comerciais são atualizados regularmente pela *Society of Dyers and Colourists*, em Bradford (MAHAPATRA, 2016).

2.2.1 Corantes reativos

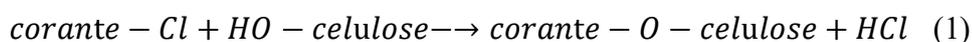
Corantes reativos são corantes que geralmente têm a estrutura básica de corantes ácidos, diretos ou mordentes, possuem um grupo capaz de formar ligações covalentes com a fibra celulósica, proteica ou de nylon (NEEDLES, 1986).

Para Rather; Akhter; Hassan (2018), um dos motivos dos corantes reativos serem os mais recomendados é a solidez, ou seja, possuem uma forte ligação covalente com a cadeia

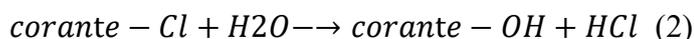
lateral da celulose, não necessitando do cloro. O corante reativo possui particularidades como brilho e variedade de cores.

Sua estrutura consiste em um grupo reativo (que reage com a fibra), um grupo cromóforo (que fornece a cor) e um grupo solubilizante e de substantividade. O grupo cromóforo mais utilizado é o azo ($R - N = N - R$), seguido pelo grupo antraquinona (LEE; PAVLOSTATHIS, 2004).

Quando a triazina é o grupo reativo numa reação de tingimento, ocorre um deslocamento nucleofílico do átomo de cloro do grupo reativo para o grupo hidroxila da celulose em meio alcalino, como é mostrado na reação 1 (SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2012):



A reação entre corante e água produz corante hidrolisado (reação 2). Os corantes hidrolisados não podem reagir com a fibra, e assim são responsáveis pela coloração dos efluentes.



Há corantes reativos que possuem mais de um grupo funcional que reagirá prontamente com a fibra após a difusão na estrutura, mas que não hidrolisará no processo de tingimento, promovendo boa solidez e conseqüentemente reduzindo a carga de efluentes para tratamento. São desenvolvidos para resistir ao desbotamento pela exposição ao suor, sabão, água, luz ou agentes oxidantes, tornando-os estáveis e resistentes à biodegradação (SESHADRI; BISHOP; AGHA, 1994).

2.3 EFLUENTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Estima-se que existem mais de 34 mil corantes e pigmentos, listados no Colour Index (2022). Nesse cenário, Liang *et al.* (2018) estudaram a relação potencial entre toxicidade dos efluentes têxteis e a demanda química de oxigênio para vida aquática. Foram identificados impactos negativos devido aos contaminantes diluídos nos sistemas aquáticos, afetando

parâmetros como: a demanda química por oxigênio dissolvido, a toxicidade, a turbidez, a cor e, conseqüentemente, os organismos aquáticos.

A indústria têxtil é um grande consumidor de água, sendo que 90 a 94% da água consumidas por este setor tem uso no processo, eliminando diferentes poluentes como: corantes, surfactantes, ácidos ou bases, sais, metais pesados e sólidos em suspensão. Segundo Zaharia e Suteu, (2013), é muito difícil realizar o tratamento dos efluentes líquidos, considerando uma grande variedade de substâncias geradas nesses processos, há corantes têxteis que contribuem significativamente na cor verdadeira dos efluentes, assim como metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos, que são os poluentes comuns presentes nas águas residuárias têxteis provenientes da operação têxtil (ZAHARIA; SUTEU, 2013).

Segundo Kamaruddin *et al.* (2013), o processo comum de beneficiamento têxtil inclui mercerização, tingimento, branqueamento e acabamento. Uma operação têxtil usual pode variar diariamente com base nos tipos de tecidos produzidos e na natureza do lote. Portanto, mudanças frequentes nesses processos causam variações consideráveis nas características das águas residuárias, particularmente pH, demanda biológica de oxigênio em 5 dias (DBO5), demanda química de oxigênio (DQO) e cor.

2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Há uma variedade de processos físico-químicos na literatura a fim de remediar os efluentes têxteis. No entanto, a seleção do sistema de tratamento ideal depende das características das águas residuárias têxteis geradas e da capacidade de tratamento, levando em consideração a viabilidade financeira e a eficácia do sistema. As implicações de baixo custo e técnicas ambientalmente seguras têm sido vistas como a principal opção para o método de tratamento (KAMARUDDIN *et al.*, 2013)

Segundo os autores Sala e Gutiérrez-Bouzán (2012), há diferentes técnicas de tratamento de efluentes têxteis para remoção de cor. São indicadas esquematicamente na Figura 2.

Figura 2 – Métodos para tratamento de efluentes líquidos para remoção de cor.



Fonte: Adaptado de SALA e GUTIÉRREZ-BOUZÁN, (2012)

Especificamente no tratamento de remoção de corantes, as opções existentes de tratamento têm suas vantagens e desvantagens listadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes.

Tratamento	Métodos	Vantagens	Desvantagens
Químico	Processos oxidativos	Simplicidade na aplicação	H ₂ O ₂ deve ser ativado por alguns meios
	H ₂ O ₂ + Fe(II) Reagente de Fenton	O reagente de Fenton é um meio adequado	Geração de lodo
	Ozonização	O ozônio pode ser aplicado no seu estado gasoso e não há aumento no volume de efluentes e lodo	Meia-vida curta (20 minutos)
Biológico	Descoloração por fungos	Uso de enzimas para degradar corantes	Produção de enzimas que podem dificultar a descoloração
	Outras culturas microbianas	Descoloração do efluente em 24-30h	Em condições aeróbicas, corantes azo não são facilmente degradados
	Sistemas de biorremediação anaeróbica	Permite eliminar corantes solúveis em água	Geração de metano e sulfureto de hidrogênio
Físico	Adsorção por carvão ativado	Boa remoção em grande variedade de corantes	Custo alto
	Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corante	Geração de lodo concentrado
	Troca iônica	Reutilização das resinas após regeneração (processo reversível)	Não eficaz para todos os tipos de corantes

Fonte: Adaptado (YAGUB *et al.*, 2014).

2.5 CARACTERÍSTICAS DE ADSORVENTES

2.5.1 Porosidade

O tamanho e a estrutura dos poros são propriedades importantes no processo de adsorção, pois são nos poros que se encontram os sítios ativos responsáveis pela adsorção. As propriedades dos adsorventes estão relacionadas com a morfologia e estrutura química dos poros. Com base nas propriedades de adsorção, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece padronização com base na classificação de poros, de acordo com o seu tamanho, morfologia e acessibilidade ao adsorvato. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; ROUQUEROL *et al.*, 1999, 1994).

A classificação dos poros, segundo a IUPAC, se dividem em: microporos (poros de largura interna menor que 2 nm), mesoporos (poros de largura interna entre 2 nm e 50nm) e macroporos (poro de largura interna maior que 50 nm).

2.5.2 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero é um parâmetro crítico para a determinação quantitativa da carga elétrica e possui valor de pH da solução no qual a carga de superfície do adsorvente se torna nula. A superfície do adsorvente torna-se carregada positivamente quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} e a superfície é carregada negativamente quando o pH está acima do pH_{PCZ} . O valor do pH_{PCZ} é dependente dos diferentes grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (YANG, 2003).

2.5.3 Grupos Funcionais

O conteúdo dos heteroátomos nos adsorventes, ou seja, átomos diferentes do carbono, influencia na química superficial de um adsorvente, como exemplos: hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e o enxofre. No entanto, a maior influência nos adsorventes é atribuída a presença de oxigênio, principalmente quando ligados nas extremidades do adsorvente, pois determinam

a carga da superfície, a densidade dos elétrons, o comportamento de adsorção e caráter hidrofóbico (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

De acordo com Silverstein, Webster e Kiemle (2005), a análise de grupos funcionais pode ser realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). É conhecido como um método qualitativo e quantitativo de análise de grupos funcionais baseada na medição da energia absorvida a partir da vibração das ligações químicas presentes no adsorvente, onde cada ligação química gera bandas em diferentes frequências.

2.6 PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES

Qualquer material com alto teor de carbono, seja de origem animal, vegetal ou mineral, pode ser transformado em adsorvente (NAHIL; WILLIAMS, 2010). O processo para transformação do material carbonáceo em adsorvente é composto basicamente pela pirólise e pela ativação, que pode ser do tipo químico ou físico.

A pirólise nada mais é do que a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante e ocorre a uma temperatura que varia de 400 °C até o início da fase de gaseificação (MENDES PEDROZA *et al.*, 2010).

A pirólise gera produtos, como gases combustíveis, óleo com alto poder calorífico e carbono fixo, que podem ser utilizados como combustíveis ou matéria-prima para a indústria petroquímica. No entanto, a pirólise possui algumas desvantagens, como a redução de volume dos sólidos quando comparada ao processo de incineração e formação de gases na combustão dos gases ou líquidos que podem ser nocivos, tendo a necessidade de um condensador após a pirólise reduzindo a nocividade desses gases (VIANA, *et.al.*, 2013).

Na área têxtil, muitos trabalhos de pirólise têm sido realizados. Sonai *et al.*, (2016) por exemplo, caracterizaram o adsorvente obtido a partir da pirólise em lodo de estação de tratamento de efluentes têxteis; Correia (2017) aplicou pirólise em retalhos de tecido de fibras de algodão e caracterizou o adsorvente obtido e Scheibe *et al.* (2018) analisaram e caracterizaram o bio-óleo, subproduto oriundo do processo de pirólise de lodo da estação de tratamento de efluentes têxteis.

2.7 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (MCCABE *et al.*, 2005).

Para Kamaruddin *et al.* (2013), o processo de adsorção é a técnica mais aceitável para o processo de purificação em águas residuárias têxteis. No entanto, as aplicações do processo de adsorção em operações em larga escala ainda continuam sendo um grande desafio para as indústrias. Embora haja grandes esforços dos cientistas a fim de criar vários adsorventes para uso comercial, apenas alguns deles foram comercializados e utilizados por indústrias. Dos adsorventes mais utilizados nas indústrias, encontra-se o carvão ativado, amplamente utilizado e aplicado pela eficiência no tratamento de água e purificação do ar devido à sua grande área de superfície interna, alta porosidade e estabilidade química e mecânica. No entanto, para Yagub *et al.* (2014), o carvão ativado possui a desvantagem pelo alto custo, o que justifica a busca de adsorventes alternativos na remoção de cores em efluentes têxteis.

Com base nos dados dispostos na Tabela 1, pode-se observar que existem diferentes estudos com diferentes adsorventes alternativos de resíduos da indústria têxtil, sendo que as capacidades de adsorção dos diferentes adsorventes variam entre 7,7 e 213,9 mg.g⁻¹, dependente do tipo de adsorvente e do adsorbato utilizado. A maioria dos estudos avaliaram os efeitos de pH, temperatura, tamanho de partícula, e foram determinados os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos.

Tabela 1 – Estudos de adsorção com diferentes adsorventes de resíduos têxteis.

Adsorvente	Adsorbato	Concentração inicial do corante, quantidade de adsorvente, temperatura ideal e pH	Capacidade máxima de adsorção (q_m)	Referência
Hidrocarvão de resíduo têxtil	<i>Corante catiônico Azul de metileno</i>	10 a 300 mg.L ⁻¹ de corante, 0,5 g.L ⁻¹ de adsorvente, T= 20 °C, pH = 10	140,35 mg.g ⁻¹	(LIMA <i>et al.</i> , 2020)
Retalhos têxteis	<i>Corante Reactive Black 5</i>	40 mg.L ⁻¹ de corante, 6 g.L ⁻¹ de adsorvente, T = 25 °C, pH = 3	7,7 mg.g ⁻¹	(CORREIA, 2017)
Lodo têxtil	<i>Corante Reactive Red 2</i>	500 mg.L ⁻¹ de corante, 5 g.L ⁻¹ de adsorvente, T = 25 °C, pH = 2	159,3 mg.g ⁻¹ e 213,9 mg.g ⁻¹	(SONAI <i>et al.</i> , 2016)
Lodo têxtil	<i>Corantes Reactive Orange 16, Reactive Red 2 e Reactive Red 141</i>	100 e 500 mg.L ⁻¹ de corante, 0,1 g.L ⁻¹ de adsorvente, T = 25 °C, pH = 4	81,30 mg.g ⁻¹ , 53,48 mg.g ⁻¹ e 78,74 mg.g ⁻¹	(VASQUES <i>et al.</i> , 2011)

Fonte: O autor (2021).

2.7.1 Adsorção física e química

Na adsorção física, conhecida também como fisissorção, as moléculas ou átomos do adsorbato podem se ligar às superfícies do adsorvente por interações de Van der Waals, interações de (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas compreendendo polarização, dipolo e quadripolares.

Na adsorção química, denominada de quimissorção, as moléculas ou átomos do adsorbato unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, predominantemente por rearranjo dos elétrons do adsorbato que interage com o sólido. Nessa ligação, o adsorbato se acomoda em sítios que propiciem o número máximo de coordenação com o substrato. Este tipo de adsorção é mais lenta e irreversível, pois a ligação é mais forte sobre a superfície do adsorvente, formando um composto que favorece a formação de monocamada (MARON *et al.*, 2005).

Na Quadro 4 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Quadro 4 – Principais diferenças entre adsorção química e física.

Adsorção física	Adsorção química
Baixa entalpia de adsorção (<20 kJ.mol ⁻¹)	Alta entalpia de adsorção (40 a 400 kJ.mol ⁻¹)
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Mono ou multicamada	Estritamente monocamada
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Possível dissociação das espécies adsorvidas
Ocorre apenas em baixas temperaturas	Ocorre em variadas temperaturas
Rápida, não ativada e reversível	Ativada pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons	Formação de ligação química

Fonte: Adaptado (RUTHVEN, 1984).

2.7.1.1 Ativação Química com Carbonato de Potássio

O agente ativador pode ser usado no tratamento da amostra antes ou depois do processo de pirólise e, após impregnado na partícula, pode inibir a contração do material com o aumento da temperatura, proporcionando uma melhor distribuição do volume dos poros. Os agentes

ativadores mais usados são ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), carbonato de potássio (K_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2001; LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010).

Dentre os trabalhos encontrados em literatura, Gurten *et al.* (2012) utilizaram K_2CO_3 para ativar os resíduos de chá e a maior área de superfície encontrada foi de $1597 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. O período de impregnação mais longo fez com que o adsorvente criasse novos microporos, a partir de reações químicas entre os resíduos de chá e o agente ativador, resultando em mudanças físicas no material. No estudo de Xu *et al.*, (2010), o carbonato de potássio foi agente ativador na produção de carvão ativado e constataram que os sais de metais alcalinos funcionam como catalisadores da matriz carbonácea, durante o processo de gaseificação sob atmosfera inerte e que, ao atingir a temperatura de ativação de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, o potássio se difundiu para a camada de carbono, aumentando a formação de poros. E no estudo de Okamn *et al.* (2014) , concluiu-se que os adsorventes ativados com KOH , por exemplo, produziram rendimentos mais baixos do que aqueles da ativação com K_2CO_3 .

Baseado nesses estudos, conclui-se que o tipo de material precursor, a relação de impregnação do material precursor com o agente ativador, o tempo e a temperatura do processo de pirólise produzem materiais adsorventes com características diferentes. E a escolha do carbonato de potássio como agente ativador nesse trabalho partiu da vantagem de não ser nocivo ao meio ambiente comparado com os demais agentes ativadores. Os resultados obtidos no trabalho de Correia (2017) apresentaram capacidade máxima de adsorção de $7,7 \text{ mg.g}^{-1}$ com ativação de K_2CO_3 , sete vezes maior do que a amostra sem ativação.

2.7.2 Cinética de adsorção

A cinética química é um dos temas da físico-química que estuda a relação da velocidade das reações e seus mecanismos; ela complementa a termodinâmica, proporcionando informações sobre a velocidade e mecanismo de transformação dos reagentes em produtos (MARON *et al.*, 2005). A taxa e a extensão de adsorção dos corantes variam conforme os parâmetros de pH, temperatura, tamanho da partícula, concentração inicial de corantes e massa de adsorvente (RADECKI, 1999).

Existem três etapas em um processo de adsorção. Primeira etapa é processo de transferência de massa final do adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente.

Segunda etapa é a difusão final do adsorbato para os sítios de adsorção e terceira etapa é a adsorção na superfície interna (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Dentre os modelos de cinética encontrados na literatura, os mais comumente usados são o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898 apud HO, Y., 2004) e pseudo-segunda ordem (HO, Y. S., 1995 apud HO, Y. S.; McKAY, 1999).

2.7.2.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A adsorção seguindo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem ocorre apenas em sítios específicos e a energia de adsorção não depende da cobertura superficial. Nesse modelo cinético a concentração de adsorbato também é constante, pois a adsorção ocorre em monocamada na superfície do adsorvente (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

A equação cinética de pseudo-primeira ordem de Lagergren surgiu a partir de estudos de adsorção de ácido oxálico e malônico em carvão e tem sido usada amplamente para a adsorção em sistemas líquido-sólido. Dentre os trabalhos de adsorção encontrados na literatura, a maioria engloba processos de remoção de poluentes como metais, corantes ou compostos orgânicos contidos em soluções aquosas (HO, Y., 2004; HO, Y. S.; McKAY, 1998). O modelo está representado pela Equação 3 (LAGERGREN, 1898 apud HO, Y., 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (3)$$

Onde,

k_1 Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira ordem (min^{-1})

q_1 Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_t Quantidade adsorvida de corante no instante de tempo t (mg.g^{-1})

Considerando-se que, no tempo inicial, a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido, aplicam-se as condições de contorno $t = 0$ e $q_t=0$ até $q_t = q_1$. Seguida pela integração da Equação (3), obtém-se a Equação (4) (HO, Y., 2004):

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Onde,

q_t Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

q_1 Quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

t Tempo do experimento (min);

k_1 Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

2.7.2.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (HO; McKAY, 1999) é baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, envolvendo atrações eletrostáticas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e adsorbato (HO; McKAY, 1998). O modelo é representado pela Equação (5).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (5)$$

Seguida pela integração da Equação (5), obtém-se a Equação (6) (HO; McKAY, 1998):

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_2^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_2 \cdot t} \quad (6)$$

Onde,

q_t Quantidade adsorvida no instante t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

q_2 Quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

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

t Tempo de adsorção (min)

É importante calcular a velocidade de adsorção inicial para efeitos iniciais da cinética de adsorção que pode ser determinada por meio da Equação (6) e os parâmetros cinéticos podem ser obtidos por ajuste não linear (HO, Y.; McKAY, 1998).

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (7)$$

Onde,

- h Velocidade inicial de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$);
 q_2 Quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio, ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);
 k_2 Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem, ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

2.7.2.3 Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich foi proposto por Roginsky e Zeldowitch inicialmente em 1934, para descrever a cinética de adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês (IV). Após foi redescoberto pelo Elovich e seus colegas, o modelo baseado na relação logarítmica com o tempo (CEROFOLINI, 2002).

Esse modelo cinético possui aplicabilidade nos processos que envolvem a adsorção química de gases na superfície sólida. No entanto, em alguns trabalhos verificou-se que esse modelo teve bom ajuste para a adsorção de corantes em soluções aquosas, como trabalhos de FILHO *et al.*, (2020) utilizando mesocarpo de coco para remover o corante vermelho reativo 195 e o trabalho de CAPONI *et al.*, (2017), utilizando caulim brasileiro como adsorvente para a remoção do corante verde malaquita de solução aquosa.

O modelo cinético de Elovich (TANG *et al.*, 2013), pode ser representado pela Equação (8) em sua forma diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{-bq_t} \quad (8)$$

Onde, a e b são as taxas de adsorção inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) e a constante de dessorção ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$), respectivamente.

2.7.2.4 Modelo de Weber e Morris (difusão intrapartícula)

O modelo de Weber e Morris também é conhecido como modelo de difusão intrapartícula. Nesse modelo, se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo.

O modelo de difusão intrapartícula apresenta graficamente, uma multilinearidade com três etapas da cinética, a primeira é atribuída a difusão da parte mais externa do adsorvente

através da solução na parte externa da camada limite de difusão das moléculas, a segunda fase descreve um estágio gradual de adsorção onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante, e a terceira fase é atribuída ao estágio de equilíbrio (ÖNAL *et al.* 2007).

O coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela Equação (9) e pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{\frac{1}{2}}$.

$$q_t = k_{dif} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (9)$$

Onde,

q_t	Quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio (mg.g ⁻¹)
t	Tempo de agitação (min)
C	Constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g ⁻¹)
k_{dif}	Coefficiente de difusão intrapartícula (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})

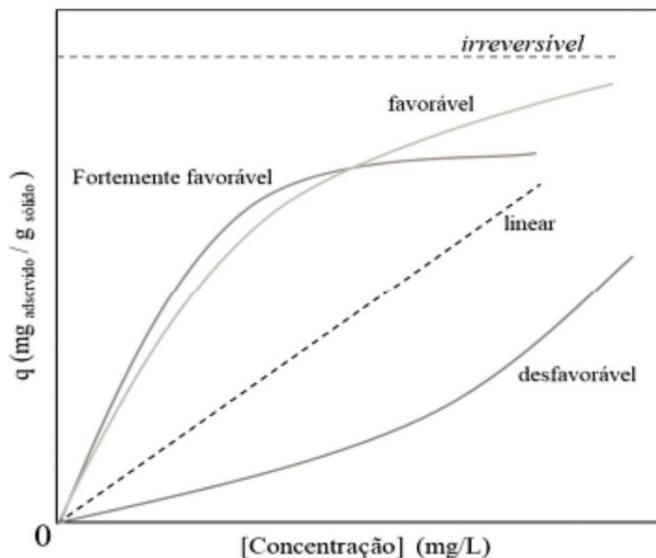
A partir dos valores de C , pode avaliar a espessura da camada limite, ou seja, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (WEBER, 1963).

2.7.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente em uma determinada temperatura (McCABE *et al.*, 1993).

Algumas isotermas de adsorção mais comumente obtidas são mostradas na Figura 3. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do soluto na fase fluida. Isotermas convexas são chamadas de favoráveis devido à alta remoção de soluto da fase fluida mesmo em baixa concentração de adsorvente (McCABE *et al.*, 1993).

Figura 3 – Curvas de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCABE *et al.* (1993)

A partir das isotermas de adsorção, é possível estudar a interação dos contaminantes com os materiais adsorventes e condições mais favoráveis no processo de adsorção para a eliminação de corantes em solução aquosa. É necessário também estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio, ou seja, é indispensável uma descrição matemática exata da capacidade de adsorção no equilíbrio para garantir uma confiabilidade dos parâmetros de adsorção (GIMBERT *et al.*, 2008).

Para descrever matematicamente uma isoterma de adsorção, foram desenvolvidos vários modelos com diversas equações que descrevem o processo. Os modelos mais comumente utilizados são o modelo de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

2.7.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido empiricamente para representação da quimissorção em distintos sítios adsorptivos. O modelo baseia-se nas hipóteses básicas segundo Ruthven (1984):

- a) as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização definida;
- b) o sítio pode adsorver apenas uma molécula de adsorbato;
- c) todos os sítios são energeticamente equivalentes;

d) não existe interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos.

A equação de Langmuir é representada pela Equação (8):

$$q_e = \frac{k_L \cdot C_e \cdot q_{m\acute{a}ximo}}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (8)$$

Onde,

q_e Quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio (mg.g⁻¹)

C_e Concentração do soluto na fase aquosa no equilíbrio (mg.L⁻¹)

$q_{m\acute{a}ximo}$ Capacidade máxima de adsorção correspondente para cobrir a monocamada (mg.g⁻¹)

k_L Constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L.mg⁻¹)

A equação pode ser escrita na forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}ximo}K_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}ximo}} \quad (9)$$

Pode-se obter $q_{m\acute{a}ximo}$ e o valor de K_L , a partir do gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e .

Uma análise adimensional do modelo de Langmuir pode também ser obtida a partir do R_L ou fator de separação, definido pela Equação (10) e Quadro 5 (HALL *et al.*, 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{ref}} \quad (10)$$

Onde,

C_{ref} Qualquer concentração de equilíbrio do soluto (mg.L⁻¹);

k_L Constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg⁻¹).

Quadro 5 – 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).

2.7.3.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) considera o adsorvente como uma superfície heterogênea e relaciona a capacidade do equilíbrio baseada em adsorção multicamada. O modelo é expresso matematicamente pela equação (11):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

Onde,

q_e Quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_e Concentração do soluto na fase aquosa no equilíbrio (mg.L^{-1});

n Parâmetro empírico da equação de Freundlich (adimensional);

K_F Indicador da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$).

O parâmetro empírico ou constante de Freundlich (K_F) expressa a capacidade do adsorvente, ou seja, quanto maior for o valor dessa constante, maior será a capacidade de adsorção. Já o $1/n$, denominado fator de heterogeneidade, possui faixa de valores que pode variar de 0 até 1, sendo que quanto mais heterogênea for a superfície do adsorvente, mais próximo de zero será o seu valor (McKAY, 1995).

2.7.4 *Termodinâmica de adsorção*

Os parâmetros termodinâmicos são importantes para avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de

entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°) são extensamente empregados para a verificação se o processo de adsorção é espontâneo ou não (ÖZSIN *et al.*, 2019). A variação da entalpia do processo de adsorção pode ser calculada experimentalmente com o auxílio da Equação de Van't Hoff, a partir de uma representação gráfica de $\ln K_b$ versus $\frac{1}{T}$, conforme Equação (12) (RUTHVEN, 1984).

$$\ln K_b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \frac{1}{T} \quad (12)$$

Onde,

T Temperatura da solução (K);

R Constante dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

K_b Constante de equilíbrio do processo de adsorção em temperaturas determinadas.

2.8 CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES

Para que o método de adsorção seja eficaz para remoção de contaminantes de efluentes líquidos, deve-se adotar um adsorvente com alta seletividade, capacidade de adsorção e regeneração. Também é necessário avaliar a quantidade de adsorvente a ser utilizada e o seu custo (McKAY, 1995).

O Quadro 6 apresenta as principais análises da caracterização da amostra do resíduo de felpagem e/ou adsorvente obtido, com a importância de cada método nesse trabalho.

Quadro 6 – Métodos utilizados para caracterização de amostra de materiais sólidos adsorventes ou precursores.

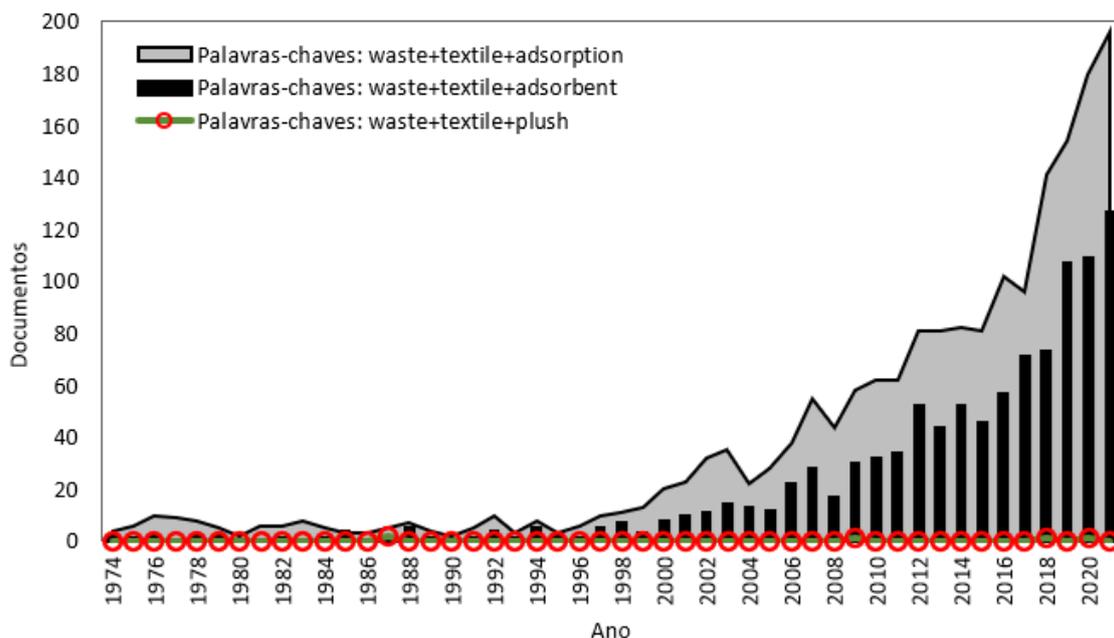
Parâmetro	Método	Princípio	Importância
Umidade	Secagem direta em estufa 110 °C	Perda por dessecação	Permite predizer o conteúdo de água.
Cinzas	Aquecimento a 750 °C	Incineração	Fornecer uma indicação dos materiais minerais presentes no resíduo.
Material volátil	Análise Termogravimétrica (TGA), em atmosfera de nitrogênio, com a amostra precursora aquecida até 800 °C	Evaporação	Identifica a quantidade de massa volatilizada entre a temperatura de 30 °C e 800 °C.
Carbono fixo (CF)	Obtido a partir diferença entre a soma dos percentuais de umidade, material volátil e cinzas	Quantidade de carbono que permanece relativamente intacta na secagem	O percentual de Carbono Fixo influencia diretamente na capacidade de adsorção do adsorvente, pois CF é a quantidade de carbono presente no adsorvente.
pH ponto de carga zero (pH _{PCZ})	Titulação de Massas	Titulação potenciométrica	Indica o ponto de pH no qual a carga total da superfície é neutra, sendo também possível determinar a carga superficial positiva e negativa do resíduo de felpagem.
FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	Método de Espectroscopia	Frequências de vibração correspondentes aos níveis de energia da molécula.	Determinação dos grupos funcionais presentes na amostra e adsorvente com a determinação das frequências de vibrações dos grupos funcionais.
BET Brunauer, Emmet e Teller	Método de multipontos BET (Brunauer, Emmet e Teller)	Método cinético	Determinação de parâmetros texturais: área superficial específica, volume total e poros, diâmetro médio dos poros.

Fonte: O autor (2021).

2.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da revisão bibliográfica e o seu estado da arte, conclui-se que o processo de adsorção é uma das técnicas mais promissoras para a remoção dos corantes em águas residuárias têxteis. No entanto, as aplicações do processo de adsorção em operações em larga escala ainda continuam sendo um grande desafio para as indústrias, pois os adsorventes ainda possuem custo elevado, justificando a intensa busca por adsorventes de menor custo. Constatou-se em literatura (Figura 4) na base de dados da plataforma Scopus, que existe uma carência de adsorventes provenientes da área têxtil, principalmente aqueles obtidos a partir de resíduos dos processos têxteis como plush. Também não foram identificados, na revisão bibliográfica, trabalhos que utilizem resíduos têxteis gerados do processo de felpagem e que foram pirolisados e ativados com carbonato de potássio anidro. A obtenção de um adsorvente somado a eliminação do passivo ambiental gerado com resíduos têxtil, justificam o objetivo desse trabalho.

Figura 4 – Número de publicações indexadas pela base de dados Scopus, utilizando "adsorption", "plush", ou "adsorbent" e "waste and textile" como palavras-chave de pesquisa.

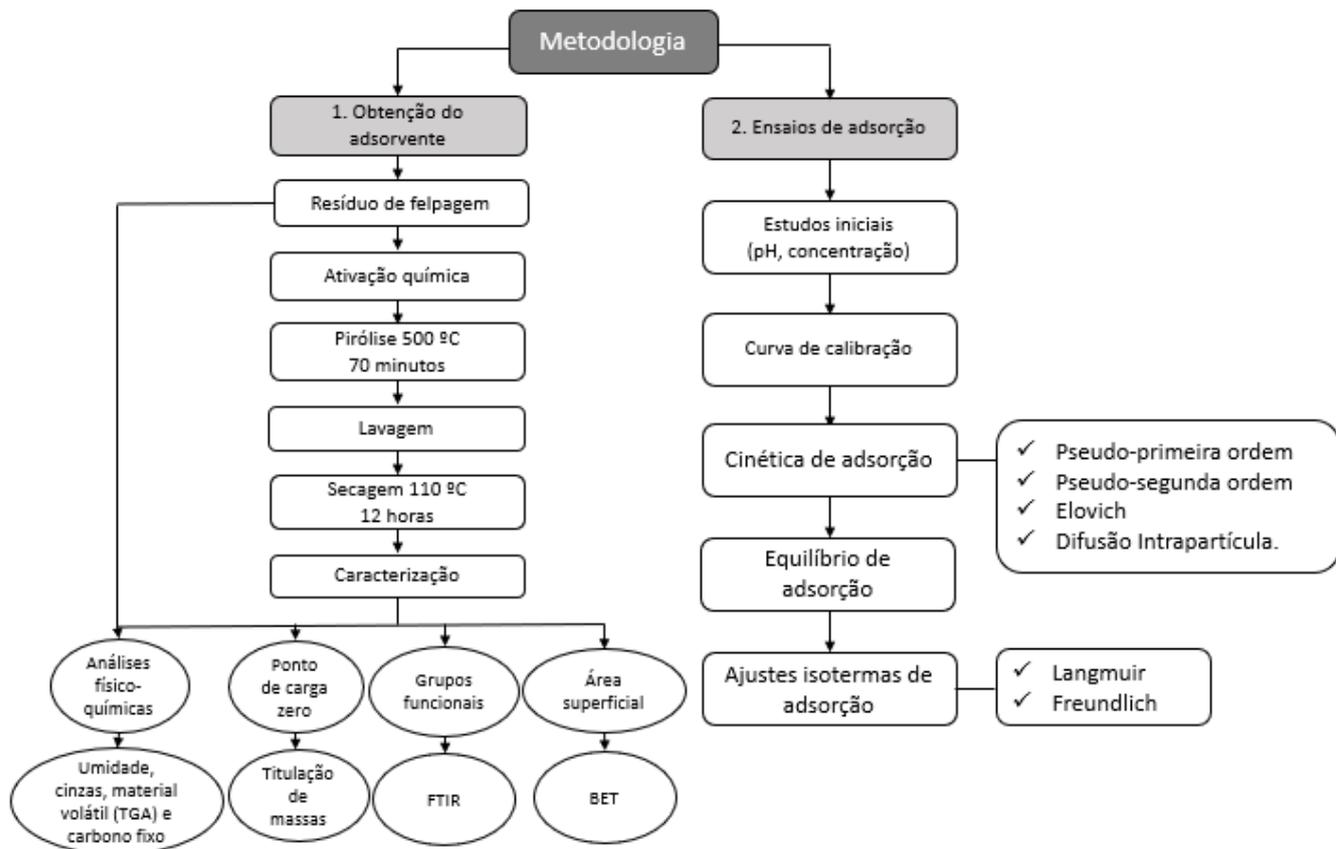


Fonte: O autor (2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, bem como as etapas necessárias para a obtenção do adsorvente a partir do resíduo de algodão têxtil, ensaios de caracterização e aplicação do adsorvente no tratamento de efluentes têxteis. Na Figura 5, é apresentado o fluxograma global das principais atividades desenvolvidas neste estudo.

Figura 5 – Fluxograma global da metodologia experimental.



Fonte: O autor (2022).

Os ensaios experimentais foram desenvolvidos no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) e Laboratório de Beneficiamento (LABENE) do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Blumenau e Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) campus Florianópolis.

3.1 MATERIAL

O material precursor para o desenvolvimento do adsorvente é o resíduo têxtil 100% algodão proveniente do processo físico de felpagem de moletons, oriundos de uma indústria têxtil do setor de vestuário, localizada no Vale do Itajaí, no estado de Santa Catarina. A amostra, ilustrada na Figura 6, é composta por fibras 100% algodão de diferentes cores.

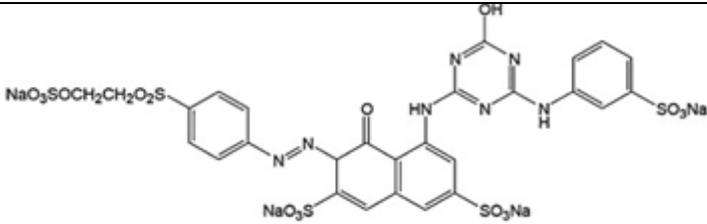
Figura 6 – Amostra de resíduo de algodão oriundo de felpagem.



Fonte: Autor (2021).

O corante empregado foi o *Reactive Red 198* do fabricante Dystar. As características técnicas do corante e a fórmula molecular são apresentadas no Quadro 7. A escolha do corante *Reactive Red 198* (RR 198) nesse trabalho foi devido ao mesmo possuir dois dos mais comumente grupos empregados em corantes reativos: o Azo (grupo cromóforo) e o Vinil sulfônico (grupo reativo).

Quadro 7 – Características do corante *Reactive Red 198*.

Corante	<i>Reactive Red 19</i>
Color Index	<i>Reactive Red 198</i>
CAS	78952-61-1
Classe	Reativo
Fórmula Química	$C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$
Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	984,20
Grupo cromóforo	Azo
Grupo reativo	Vinil sulfônico
Estrutura molecular	

Fonte: “CAS 78952-61-1 <https://echa.europa.eu>”, (2020).

Para fins de comparação e referência nos processos de adsorção, foi utilizado como adsorvente o Carbono Ativado 119 da empresa Carbomafra S.A., comercial e comumente utilizado em sistemas de tratamento de efluentes, que denominaremos de A-CA-119 (INDÚSTRIAS QUÍMICAS CARBOMAFRA S.A, 2021).

Os reagentes utilizados na ativação química e na lavagem da amostra pirolisada foram carbonato de potássio anidro PA e ácido acético glacial 99,8% PA dos fabricantes VETEC e Neon, respectivamente.

3.2 OBTENÇÃO DO ADSORVENTE

O método de obtenção do adsorvente é composto pelas etapas de ativação química e pirólise da amostra do pó de algodão têxtil.

3.2.1 Ativação química

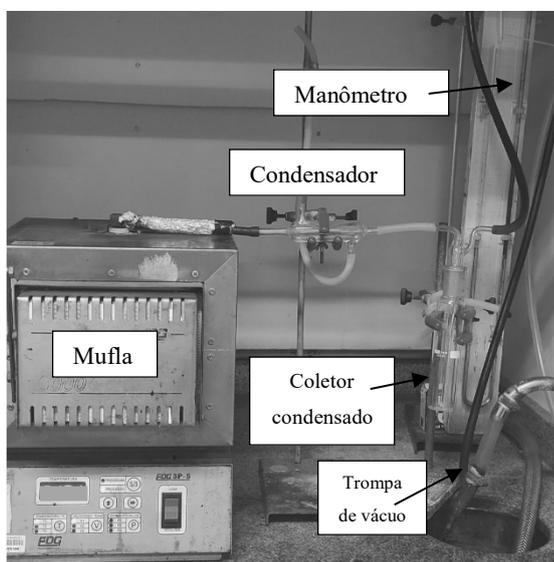
A amostra de pó de algodão foi submetida ao processo de ativação química utilizando carbonato de potássio anidro como agente impregnante. Este procedimento foi adaptado do

trabalho de Correia (2017). Em um b quer, misturou-se 15 g da amostra precursora com 15 g de carbonato de potássio anidro e completou-se com 500 mL de água destilada. Colocou-se imediatamente a amostra em estufa de secagem durante 24 h a 110  C.

3.2.2 Pirólise da amostra

O processo de pirólise foi adaptado da metodologia do trabalho de Correia (2017), onde o autor caracterizou e aplicou adsorvente a partir da pirólise de resíduos de fibras têxteis. Pesou-se 15 g de amostra de p  de felpagem, ativado com carbonato de potássio, e adicionado ao reator de inox no interior de um forno mufla. O sistema fechado foi aquecido   uma taxa de 10  C.min⁻¹ até a temperatura de 500  C, onde o processo de pirólise teve duração de 70 minutos. O sistema foi mantido em 3 cmHg abaixo da pressão atmosférica com auxílio de uma trompa de vácuo controlada manualmente a partir da leitura em man metro de mercúrio tipo tubo em U. O sistema é composto por um reator de inox acoplado em um forno mufla, conectado a um condensador, coletor do condensado, man metro de mercúrio e trompa de vácuo conforme Figura 7.

Figura 7 – Sistema de pirólise é vácuo.



Fonte: Autor (2021).

Após o processo de pirólise, houve a lavagem do material pirolisado com 1 L de ácido acético 1 M, seguido da adição de água destilada até pH neutro, com objetivo de remover o carbonato de potássio da amostra ativada, com auxílio de um papel filtro qualitativo e uma

bomba de vácuo. Por fim, o material lavado foi seco em estufa a 110 °C por 12 h. Esse adsorvente obtido após pirólise é denominado de amostra A-500-70, pois passou pelo processo de pirólise à 500 °C durante 70 min.

3.3 ENSAIOS ANALÍTICOS

A amostra precursora e o adsorvente obtido foram submetidos a ensaios analíticos como forma de avaliar os aspectos físicos e químicos do adsorvente e da amostra antes e após o processo de pirólise.

3.3.1 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo foram realizadas de acordo com metodologias das Normas Brasileiras da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

3.3.1.1 Teor de Umidade

A determinação do percentual de umidade foi adaptada da norma ABNT NBR 16508:2016, que trata do método de ensaio para determinação do teor de umidade do carvão mineral, matérias-primas para fundição.

As análises foram realizadas em duplicata. Foi tarado o cadinho previamente limpo e seco, anotada a massa m_1 , de cada amostra. As respectivas amostras foram espalhadas no seu respectivo cadinho, pesada e anotada a massa m_2 . Foi colocado o cadinho com a amostra em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 105 a 110 °C e manteve-se nessa condição até que a amostra estivesse totalmente seca. O cadinho foi removido da estufa com a amostra e deixado esfriar à temperatura ambiente. Pesou-se o cadinho com a amostra seca e anotou-se a massa m_3 . O cálculo para obtenção do valor de umidade das amostras é apresentado na Equação 13.

$$\%UT_B = \left\{ \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \right\} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

- UT_B Umidade total (%)
 m_1 Massa da bandeja vazia ou cadinho (g)
 m_2 Massa da bandeja ou cadinho com a amostra úmida (g)
 m_3 Massa da bandeja ou cadinho com a amostra seca (g)

3.3.1.2 Teor de Cinzas

A determinação do percentual de cinzas foi adaptada de acordo com a norma ABNT NBR 16586:2017, que trata do método de ensaio para determinação do teor de cinzas do carvão mineral, matérias-primas para fundição.

Inicialmente os cadinhos foram calcinados e mantidos em dessecador até o momento da análise. Foi pesado o cadinho vazio e registrou-se a massa (m_1). Com auxílio da espátula, foi homogeneizado e pesado aproximadamente 1g de cada amostra (m_a) em duplicata. Colocou-se os cadinhos contendo as amostras em forno-mufla até completa queima na temperatura de 750°C e deixou-se por um período mínimo de 1,5 horas, para obter combustão completa. Após este período, foram retirados os cadinhos da mufla mantendo-os sobre a placa refratária até perder a coloração rubra. Em seguida, colocou-se no dessecador até atingir a temperatura ambiente. As pesagens dos cadinhos com as cinzas foram efetuadas e registradas as suas massas (m_2).

O cálculo para obtenção do teor de cinzas das amostras é apresentado na Equação (14):

$$\%Cz (bu) = \left\{ \frac{(m_2 - m_1)}{(m_a - m_1)} \right\} \times 100 \quad (14)$$

Onde:

- $\%Cz$ Teor de cinzas total
 m_a Massa da amostra (g)
 m_1 Massa do cadinho (g)
 m_2 Massa do cadinho + resíduo (após a queima) em (g)

3.3.1.3 Teor de Materiais Voláteis

Para a determinação do percentual de materiais voláteis, foi utilizada a metodologia adaptada de Channiwala e Parikh (2002). A análise térmica das amostras pirolisada, precursora e comercial, foram realizadas 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 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão do gás 60 mL/min. A quantidade de amostra utilizada por análise foi de aproximadamente 11 mg.

3.3.1.4 Teor de carbono fixo

Para a determinação do teor de carbono fixo utilizou-se como referência a ABNT NBR 16702:2018 (Coque para fundição - Determinação do teor de carbono fixo), na qual é calculado por meio da equação (15):

$$\% CF = 100 - (Cz + MV) \quad (15)$$

Onde:

<i>CF</i>	Teor de carbono fixo expresso em %
<i>Cz</i>	Teor de cinza na base seca expressa em %
<i>MV</i>	Teor de materiais voláteis na base seca expressa em %

3.3.2 Determinação de Grupos funcionais

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura da amostra e do adsorvente, devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular que podem formar ligações químicas covalentes com o carbono do grupo reativo do corante, participando no mecanismo do processo da adsorção (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). O FTIR foi realizado na Central de Análises do EQA – UFSC, campus Florianópolis.

3.3.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pela metodologia apresentada por Noh e Schwarz (1990), método conhecido como titulação de massas, utilizado em estudos para caracterização de carvões ativados, nos trabalhos de González-Navarro; Giraldo; Moreno-Piraján *et al.* (2014). Neste método deve-se ter uma solução de NaCl 0,1 M para ser dividida em diferentes frações com diferentes valores de pH (2 a 11) com adição de HCl 0,1 mol.L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Para cada amostra, foi adicionado 0,1g de material adsorvente em frascos de Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de NaCl 0,1M e previamente acondicionados, durante 24 h em agitação constante a 150 rpm a 30 °C, utilizando agitador orbital (Marca New Lab, modelo NL-343-01). O pH final de cada amostra foi aferido usando um pHmetro digital (Marca Del Lab) antes e após o método.

3.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Primeiramente foi necessário obter o comprimento de onda a partir da análise de varredura da solução do corante reativo RR 198 de concentração 40 mg.L⁻¹. Após varredura, obteve-se uma curva de calibração para conversão de absorbância em concentração seguindo a lei de Lambert-Beer. A partir de soluções do corante reativo RR 198 com concentrações que variam de 0,01 g.L⁻¹ a 0,04 g.L⁻¹ com diluições de 0,01 L, foram obtidas diferentes absorbâncias conhecidas a partir da análise no espectrofotômetro UV-Visível (marca BEL ENGINEERING UV-Visível, modelo UV – M51).

Através da curva de calibração, pode-se determinar a quantidade de corante presente na solução (porção não adsorvida). Para a obtenção da curva de calibração foram realizadas leituras de absorbância das soluções, no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) do corante.

3.5 TESTE DE PRECIPITAÇÃO DE CORANTE

O teste de precipitação de corante tem a função de eliminar erros inerentes aos fenômenos de adsorção e precipitação do corante, sem a presença de adsorvente. A metodologia foi adaptada de Rivas (2006).

Foram preparadas 6 soluções, com 100 mL de solução 40 mg.L⁻¹ de corante em erlenmeyers de 125 mL, alternando o pH de 2 a 12, e foram mantidos sob repouso durante 12 h. Após o repouso, as soluções foram centrifugadas e aferidas no espectrofotômetro antes e após o experimento.

Os resultados foram expressos pela relação entre a concentração final e inicial da solução; para valores menores que 1 indicam a presença de precipitação do corante.

3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada com as soluções do corante hidrolisado, com o objetivo de conhecer a eficiência da adsorção de acordo com as variáveis: pH, concentração de adsorvente e temperatura. As concentrações de corante em fase líquida foram medidas utilizando o espectrofotômetro UV-Visível (marca BEL ENGINEERING UV-Visível, modelo UV – M51), utilizando o comprimento de onda de máxima absorção. Para determinação da concentração na fase sólida utilizou-se o balanço de massa indicado na Equação 16.

$$q = \frac{(C_o - Ceq) \cdot V}{m} \quad (16)$$

Onde:

q	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg.g ⁻¹);
C_o	Concentração inicial de corante (mg.L ⁻¹);
Ceq	Concentração de equilíbrio de corante (mg.L ⁻¹);
m	Massa de adsorvente (g);
V	Volume de solução (L).

Para medir a concentração de corante na solução nos ensaios de adsorção, foi utilizada a centrífuga (Marca LAB1000 Modelo LM-DM-0412) por 10 minutos, para prevenir a interferência do adsorvente nas análises. Através da absorbância medida e da curva de calibração construída inicialmente do corante, pode-se conhecer a concentração de equilíbrio da solução.

3.6.1 Influência do pH

Para avaliar a influência do pH no processo de adsorção, foram realizados ensaios em batelada, com solução de 100 mL com concentração de 40 mg.L⁻¹ de corante, com variação de pH da solução em 3, 5, 7 e 11, utilizando solução de HCl e NaOH. Adicionado 1 g.L⁻¹ de adsorvente pirolisado (A-500-70) ou Carbono Ativado 119 (A-CA-119) em cada solução.

Esses ensaios foram realizados durante 24 horas, para garantir o equilíbrio do sistema, em temperatura ambiente, utilizando erlenmeyers de 125 mL em plataforma de agitação horizontal (110 rpm). Após o ensaio, as soluções foram centrifugadas e aferidas em um espectrofotômetro.

3.6.2 Influência da concentração de adsorvente

Após a definição do pH ideal, foram realizados ensaios para identificar a influência da concentração de adsorvente na remoção do corante reativo RR 198. Ensaio em batelada de 24 h, em plataforma de agitação horizontal (110 rpm), temperatura ambiente e pH 3, 5 e 7. Foram utilizados 50 mL de corante 40 mg.L⁻¹, variando a dose de adsorvente de 1 a 7 g.L⁻¹. A medição da concentração de corante na solução foi realizada conforme item 3.6. Para avaliação dos dados, é necessário obter um gráfico que relaciona a concentração de adsorvente com a remoção de corante em fase líquida, baseada na Equação 17.

$$\text{Remoção} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \cdot 100\% \quad (17)$$

Onde:

C_0	Concentração de corante inicial (mg.L ⁻¹);
C_{eq}	Concentração de equilíbrio de corante (mg.L ⁻¹);

3.6.3 Cinética de adsorção

Para o ensaio cinético de adsorção do corante, optou-se pelos parâmetros que obtiveram maior eficiência de remoção nos ensaios dos itens 3.6.1 e 3.6.2. A concentração inicial de corante foi 40 mg.L⁻¹, preparada a partir da diluição da solução estoque em água

destilada, baseado na metodologia de Correia (2017) e ajuste para o pH 7 (amostra pirolisada e comercial) utilizando NaOH e HCl.

O ensaio cinético foi realizado em 25 °C, com 50 mL de solução em erlenmeyers de 125 mL sob agitação constante à 110 rpm e dose de adsorvente 3 g.L⁻¹ em plataforma de agitação horizontal. Foram retiradas alíquotas da solução em intervalos regulares, até atingir o equilíbrio. Após obtenção dos pontos experimentais, foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula. O ajuste dos modelos foi realizado por regressão não linear, utilizando o programa QtiPlot 1.0.0 (versão de avaliação) e Microsoft Excel 2019.

3.6.4 Equilíbrio de adsorção

Para a obtenção do tempo de equilíbrio de adsorção, foram retiradas alíquotas de 50 mL da primeira solução e transferidas para uma série de erlenmeyers de 125 mL de solução com concentrações de corante RR198 de 5 a 400 mg.L⁻¹ e concentração de adsorvente A-500-70 igual a 3 g.L⁻¹. Os frascos foram agitados simultaneamente a uma rotação constante de 110 rpm, à temperatura ambiente (25° C e 45° C) em pH 7. As soluções foram centrifugadas por 10 minutos, a 4500 rpm e retirada duplicata de alíquota da solução sobrenadante e efetuada a leitura de absorbância em um espectrofotômetro no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) do corante. Dessa forma, foi estabelecido o tempo de equilíbrio, a partir do qual a concentração da solução permanece constante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da pirólise com ativação química, seguido das análises físico-químicas, ponto de carga zero, grupos funcionais, morfológica e textural. Análises realizadas para o material precursor e adsorventes, exceto para a análise de ponto de carga zero que foi realizada apenas para os adsorventes. Ao final são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção com corante reativo RR198 e os adsorventes pirolisado e comercial.

4.1 ATIVAÇÃO QUÍMICA E PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise têm como objetivo principal a determinação da massa residual sólida a partir da ativação química da amostra, para utilização como adsorvente para aplicação em tratamento de efluentes líquidos.

Foram realizados 7 (sete) ensaios de pirólise, com as amostras ativadas com carbonato de potássio, sob temperatura de 500 °C por 70 minutos. Após a secagem a 110 °C na estufa durante 12 h, obteve-se um percentual de massa sólida de 15% (Figura 8).

Figura 8 – Adsorvente obtido após pirólise quimicamente ativada com K_2CO_3 (A-500-70).



Fonte: Autor (2021).

$$\text{massa sólida (\%)} = \frac{\text{massa final após secagem}}{\text{massa inicial}} = \frac{13,17\text{g}}{87,53\text{g}} \approx 15\%$$

De acordo com a literatura, o rendimento a partir da pirólise de resíduos sólidos à temperatura de 500 °C é de 16%, à uma taxa de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de Nitrogênio, valor

aproximado ao rendimento médio do material pirolisado obtido nesse trabalho (MIRANDA *et al.*, 2007).

Estudos apontam que quando há um aumento de temperatura no processo de pirólise, ocorre uma diminuição no rendimento dos adsorventes (OKMAN *et al.*, 2014). De acordo com o trabalho de Correia (2017), os ensaios de pirólise com ativação química realizados em temperatura de 500 °C durante 70 minutos resultaram em uma massa sólida de 54,76%, antes da lavagem com ácido acético, ou seja, maior porcentagem de massa comparado com os demais ensaios com outras variáveis de temperatura e tempo.

Durante o processo de pirólise, são liberados gases devido ao aquecimento a 500 °C, que são transportados pelo condensador e é coletada dentro de um coletor uma substância líquida denominada bio-óleo (Figura 9).

Figura 9 – Bio-óleo formado no processo de pirólise.



Fonte: Autor (2021).

A massa específica foi calculada a partir da sua massa aferida por balança analítica e do volume na proveta, obtendo-se o valor de $0,96 \text{ g.mL}^{-1}$. O bio-óleo não será objeto de estudo nesse trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA PRECURSORA E DO ADSORVENTE

4.2.1 Análises Físico-Químicas

Os resultados das caracterizações das amostras precursora e do adsorvente, obtido a partir da pirólise, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das análises físico-químicas da amostra precursora e adsorvente.

Análises	Valores em % (m/m)	
	A-precursora (Média ± Desvio)	A-500-70 (Média ± Desvio)
Umidade (%)	3 ± 2	6 ± 3
Cinzas (%)	7 ± 1	5 ± 1
Material Volátil (%)	18 ± 2	23 ± 2
Carbono fixo (%)	75 ± 1	72 ± 1

Fonte: Autor (2021).

As cinzas são substâncias inorgânicas como óxidos, fosfatos, sulfatos e carbonatos de potássio, sódio, cálcio, ferro, entre outros. A presença das cinzas nos processos de adsorção é indesejável pois pode alterar o pH da solução contaminando com sais e são compostos estáveis que não contribuem com sítios ativos (GUIMARÃES, 2006).

Os valores obtidos na análise de cinzas (7 ± 1 % e 5 ± 1 %) para amostra precursora e adsorvente, respectivamente, indicam resultados favoráveis, pois segundo Dabrowski *et al.* (2005), até 20% de teor de cinzas são aceitáveis para um adsorvente carbonoso. Além disso, verificou-se que ocorreu uma diminuição do teor de cinzas, possivelmente pelo processo de lixiviação da matéria inorgânica com uso de ácido acético glacial 99,8% PA na lavagem final da amostra (SMITH *et al.*, 2009).

Obteve-se a umidade de 3,07 % para a amostra precursora e 6,14 % para o adsorvente. O aumento ocorreu provavelmente devido ao ganho de compostos polares, com maior afinidade com a água, durante o processo de pirólise, aumentando o caráter hidrofílico do adsorvente. Segundo o trabalho de Saheb *et al.* (1999), as fibras naturais celulósicas são hidrofílicas e absorvem umidade e o teor de umidade dessas fibras pode variar entre 5 e 10 %.

A análise de Teor de MV não foi possível ser executada conforme metodologia ABNT NBR 8387:2018 (Coque para fundição - Determinação do teor de matérias voláteis), devido a

amostra precursora entrar em combustão. A determinação do percentual de MV foi conduzido por Análise Termogravimétrica (TGA).

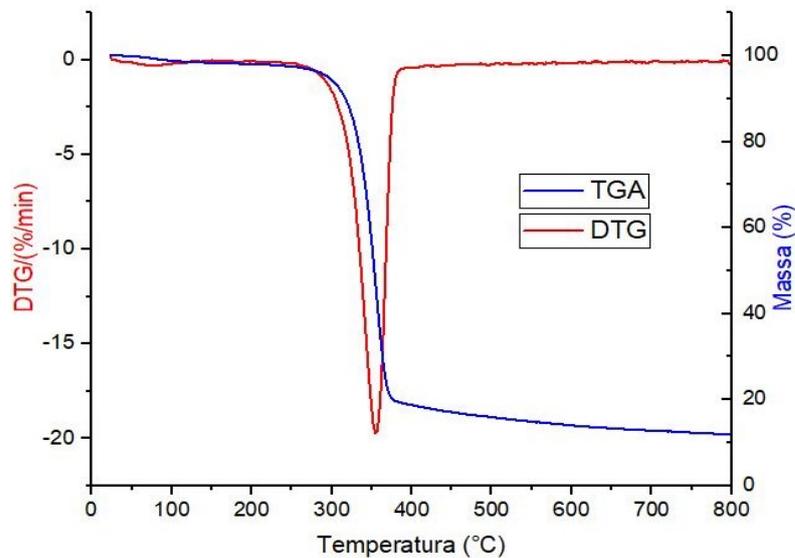
Para a amostra precursora foi obtido 18,4 % de MV e 74,7 % de CF. O carbono fixo constitui a maior parte do adsorvente e é um parâmetro importante na obtenção do adsorvente e a volatilização de MV é responsável pela formação dos poros. O aumento de MV da amostra precursora para o adsorvente pode ter relação com o aumento de oxigênio em algum momento no processo de pirólise, essa quantidade de material volátil está associada às condições experimentais da pirólise, como por exemplo temperatura de 500 °C. Provavelmente em temperaturas maiores como 700 °C há possibilidade de redução de MV, conseqüentemente aumento do CF.

Para a amostra pirolisada, a concentração de MV e CF para o adsorvente pirolisado foi de 22,7 % e 71,9 %, respectivamente. A diminuição de CF tem relação com o aumento de MV durante o processo de pirólise, influenciando na capacidade do adsorvente.

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica foi realizada com objetivo de identificar a faixa de temperatura ideal para preparação dos adsorventes, assim como a obtenção da concentração de material volátil das amostras em estudo. Os resultados da análise foram dispostos em dois gráficos ilustrados na Figura 10 e Figura 11. Inicialmente foi avaliado o material precursor, seguido da amostra pirolisada ativada com K_2CO_3 .

Figura 10 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra precursora.

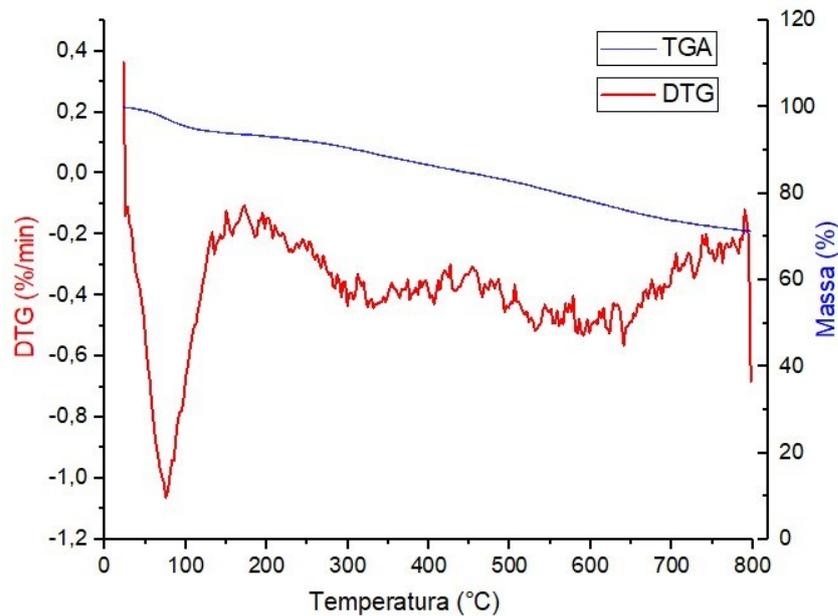


Fonte: Autor (2022)

Para a amostra precursora, observa-se na Figura 10, a degradação térmica concentrada em duas faixas de temperatura. A primeira degradação ocorre em torno de 80 °C, nesta faixa ocorre uma perda de aproximadamente 1 %, em virtude da perda de água da amostra, a segunda degradação observa-se maior degradação térmica em torno de 60 % da massa inicial, em aproximadamente 356 °C, possivelmente devido à perda de compostos orgânicos.

De acordo com Sousa *et al.* (2006), a primeira fase de decomposição corresponde a perda de massa referente à perda da água absorvida do biomaterial no intervalo de temperatura de 0 a 170 °C. Na segunda fase ocorre à degradação da hemicelulose e celulose, termicamente fase corresponde a perda de massa com temperatura superior a 350 °C, havendo a quebra das ligações C-O e C=C, liberando CO e CO₂, acima de 400 °C há a formação de uma camada de grafite. Com base nisso, constatou-se na Figura 10 que a amostra precursora apresentou perda de materiais voláteis dentro dessa faixa de degradação da celulose.

Figura 11 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra ativada com K_2CO_3 .



Fonte: Autor (2022).

Para a amostra pirolisada com K_2CO_3 , observa-se a alteração considerável na degradação térmica da amostra. A perda de massa ocorre em diversas etapas, em intervalos de temperatura definidos. Conforme observado na Figura 11, a DTG para a amostra ativada indica que houve 3 estágios maiores de perda de massa, em 78, 640 e 798 °C. A perda de massa para a amostra ativada é maior que para a amostra precursora, em temperaturas abaixo de 360 °C 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 superiores à 360 °C. No final do processo, a amostra precursora apresentou 12,3 % da massa sólida inicial, quando a temperatura atingiu 750 °C. Para a amostra ativada o percentual foi 72,4 %. Essa diferença está relacionada à presença de K_2CO_3 não volatilizado durante a pirólise.

4.2.3 Caracterização Textural

Os ensaios de área superficial e volume dos poros foram realizados na Central de Análises no Departamento de Engenharia Química e Alimentos, da UFSC Campus Florianópolis. Para a caracterização as amostras foram previamente submetidas ao vácuo, em temperatura de 300 °C por 24 h. As análises foram realizadas com nitrogênio em baixa pressão

relativa. Realizou-se a comparação entre as amostras de adsorvente e amostra precursora conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da caracterização textural do carvão comercial (A-CA-119), amostra precursora e adsorvente ativado quimicamente com K_2CO_3 (A-500-70).

Amostras	Área BET ($m^2.g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)
A-CA119	518,90	0,27	2,12
A-precursora	11,20	0,01	3,22
A-500-70	313,60	0,18	2,32

Fonte: Autor (2021).

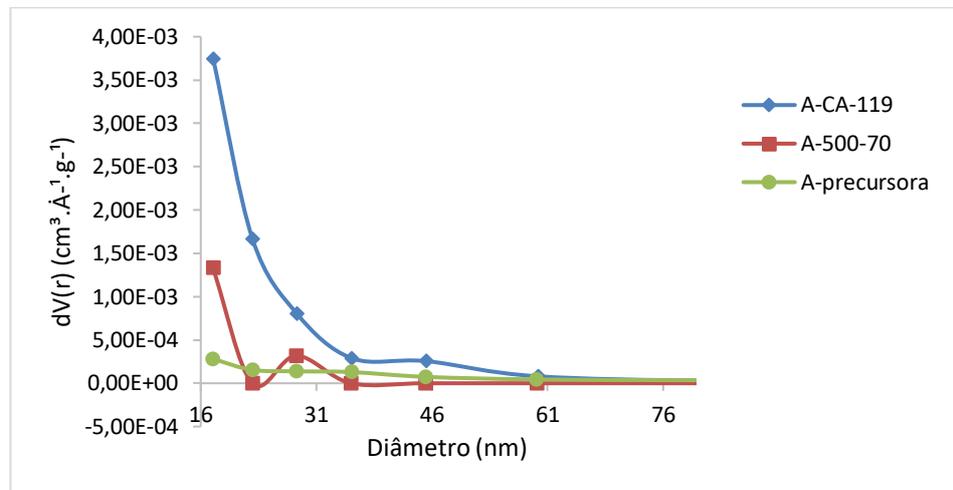
A amostra A-500-70 apresentou área superficial BET de $313,60 m^2.g^{-1}$, valor bem superior comparado com a amostra precursora que foi de $11,20 m^2.g^{-1}$, indicando que o processo de pirólise e ativação química, contribuiu positivamente para a formação e ampliação da área de superfície.

A distribuição do volume de poros para as três amostras, pelo modelo BJH é apresentada na Figura 12. A amostra A-CA-119 apresentou maior volume de poros com $17,61 nm$ de diâmetro e distribuição maior de volume comparado com as amostras A-500-70 e A-precursora. Também verificou-se que a amostra ativada quimicamente A-500-70 apresentou maior volume para poros de $17,58 nm$ de diâmetro, comparada com a amostra precursora. No entanto, a amostra A-precursora apresentou melhor distribuição de volume de poros em $22,67 nm$ de diâmetro e acima de $35,52 nm$ em comparação com a amostra A-500-70.

Com o equipamento utilizado para caracterização textural, analisador NovWin da marca Quantachrome Instruments, é possível estimar o volume total de microporos com base no ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich à isoterma de nitrogênio adsorvido em baixa pressão relativa. Entretanto, a distribuição de volume de poros segundo Yang (2003), é realizada por ajuste ao modelo de Barrett, Joyner e Halenda, que é aplicável somente para a análises de mesoporos e macroporos.

Na Figura 12, observa-se que o volume incremental de poros é maior na faixa de diâmetros até $16 nm$. A extrapolação dos dados no limite inferior das curvas indica uma característica predominantemente microporosa dos adsorventes.

Figura 12 – Distribuição de volume de poros para amostras de carvão comercial (A-CA-119), amostra precursora e adsorvente ativado quimicamente com K_2CO_3 (A-500-70).



Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 4 são apresentadas as áreas de superfície de adsorção para diferentes adsorventes carbonosos provenientes do processo têxtil, ativados com diferentes agentes ativadores, encontrados na literatura. 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.

Tabela 4 – Áreas de superfície de adsorventes de resíduos têxteis apresentados em diferentes estudos de adsorção.

Material Precursor	Pirólise	Agente ativador	Área BET ($m^2.g^{-1}$)	Referência
Pó de resíduo têxtil	500 °C, 70 minutos	K_2CO_3	313,60	Presente trabalho
Retalhos têxteis	500 °C, 70 minutos	K_2CO_3	358	(CORREIA, 2017)
Lodo têxtil	500 °C, 70 minutos	H_2SO_4	50	(SONAI <i>et al.</i> , 2016)
Lodo têxtil	500 °C	CH_3COOH	N.D.	(VASQUES <i>et al.</i> , 2011)

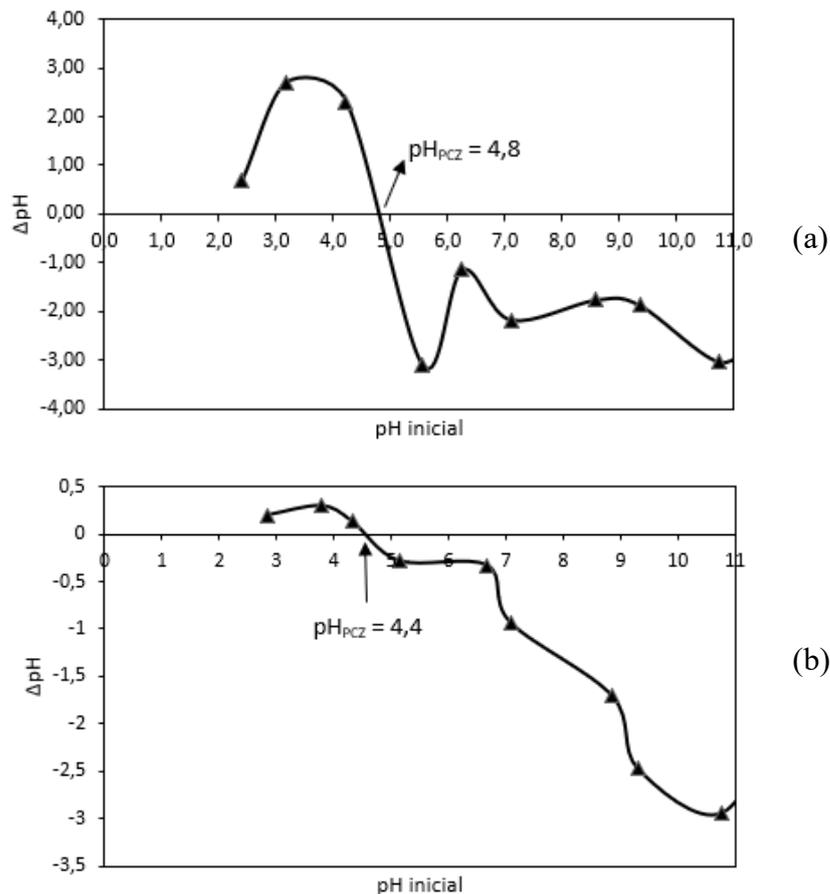
Fonte: O autor (2021).

4.2.5 Determinação do pH no Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado a partir do método descrito no item 3.3.3. Os resultados relativos à determinação do pH_{PCZ} foram obtidos através de um gráfico que

relaciona a diferença de pH, medido no início e ao final do procedimento experimental (ΔpH), com o pH inicial, conforme mostra a Figura 13. Conforme metodologia, o ponto de carga zero é o valor do pH inicial onde a curva corta o eixo da abcissa. Os valores encontrados para o adsorvente comercial e ativado quimicamente com K_2CO_3 foram de 4,8 e 4,4, respectivamente. Esses valores indicam que a superfície é positivamente carregada para soluções em pH abaixo de 4,8 e 4,4 e negativamente carregada em pH acima dos valores obtidos. Os valores baixos de pH obtidos indicam que o tratamento químico realizado contribui fortemente para a acidez dos adsorventes.

Figura 13 – Resultados do pH_{PCZ} para as amostras de carvão comercial (a) e adsorvente ativado quimicamente com K_2CO_3 (b).



Fonte: Autor (2021).

Esta definição é importante para avaliar se o adsorvente é adequado para o processo de adsorção. Considerando que o presente estudo utiliza o corante reativo RR198, a adsorção

será favorável em pH de solução abaixo de 4,8 e 4,4. Uma vez o adsorvente carregado positivamente, ânions serão adsorvidos para balancear as cargas positivas.

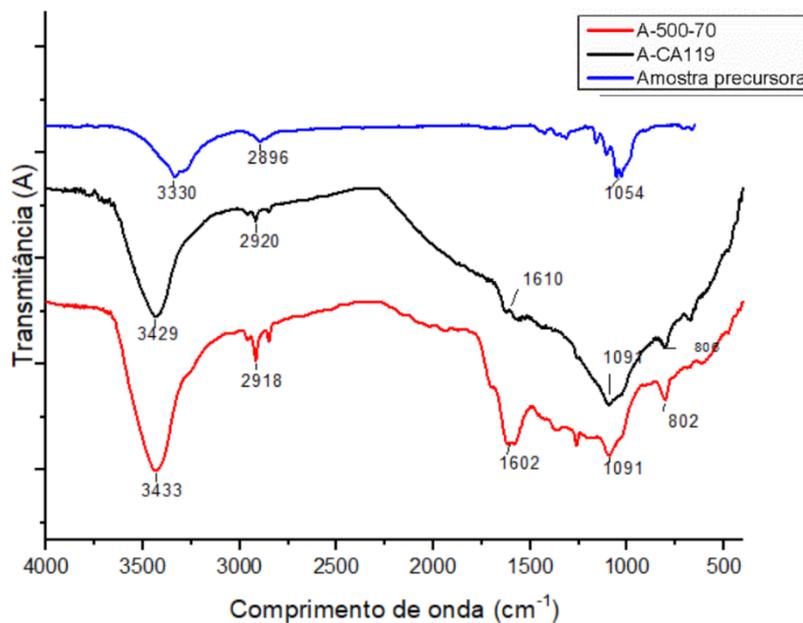
4.2.6 Grupos funcionais

4.2.6.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os principais grupos funcionais presentes na superfície foram identificadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Foi possível identificar os grupos funcionais presentes nas amostras precursora, pirolisada e comercial, bem como avaliar especificamente a formação e a perda de grupos funcionais na etapa de pirólise.

Os grupos funcionais são importantes pois influenciam o comportamento de adsorção (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Os espectrogramas para cada amostra são apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Análises FTIR para as amostras precursora, pirolisada (A-500-70) e comercial (A- CA119).



Fonte: Autor (2021).

A primeira observação que pode ser realizada é que, apesar da variação da transmitância entre as amostras, os valores de número de onda nos quais ocorreram os picos

foram coincidentes. Assim, analisando esses pontos, foi detectado um pico entre 3300 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , característico dos grupos hidroxila (OH) da celulose, lignina e água. O pico de absorção próximo a 2900 cm^{-1} é característico da vibração de estiramento das ligações H-C de carbono presente na celulose e hemicelulose (ROMANZINI, *et al.*, 2016).

Também foi observado bandas de absorção em torno de 1600 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C=C (GULNAZ; KAYA; DINCER, 2006), provavelmente devido à moléculas de água adsorvidas na superfície durante a pirólise, favorecendo as ligações entre carbono.

Os picos de transmitância na faixa de 1000 a 1400 cm^{-1} presentes em todas as amostras, são característicos para a vibração de ligações C-O em grupos éteres, fenóis, lactonas, ácidos e anidridos carboxílicos (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

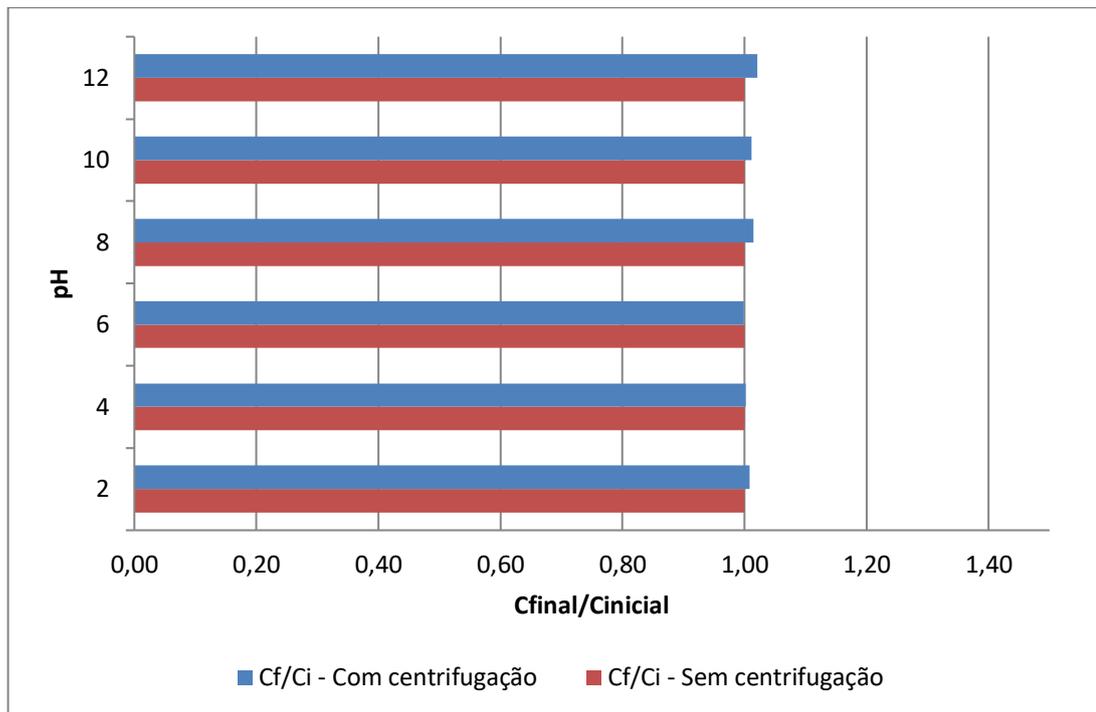
Para os picos em torno de 800 cm^{-1} é considerado a zona *fingerprint*, ou seja, pode indicar a presença de grupos funcionais de fosfato e enxofre que estão sujeitos a erros relacionados à vibrações oriundas da deformação angular das moléculas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; GULNAZ; KAYA; DINCER, 2006).

Em relação aos resultados de FTIR e grupos funcionais, a amostra ativada com K_2CO_3 apresentou alterações na superfície, tornando-se hidrofóbica comparado com a amostra precursora (estiramento C=C), resultado que irá interferir nos testes de adsorção. A amostra ativada com K_2CO_3 também apresentou os mesmos grupos funcionais do adsorvente comercial, indicando que o processo de pirolise contribuiu significativamente para o processo de adsorção.

4.3 TESTE DE PRECIPITAÇÃO DO CORANTE

O teste de precipitação do corante teve como objetivo determinar a faixa de pH na qual ocorre esta precipitação, fenômeno este que poderia interferir no processo de adsorção. O teste foi realizado com ausência de adsorvente para verificação de ocorrência de precipitação de corante em diferentes valores de pH. A concentração inicial de corante foi de $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o teste foi conduzido por 12 horas e em temperatura ambiente para decantação. Também foi realizada a separação do corante da solução líquida utilizando equipamento centrífuga (modelo LM-DM-0412 e Marca LAB1000) após o processo de precipitação. As soluções foram aferidas no espectrofotômetro antes e após o experimento. O resultado do teste de precipitação do corante é apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Relação entre a concentração final e inicial de corante em ausência de adsorvente. Em temperatura ambiente, pH 2 a 12, soluções 40 mg.L⁻¹ de corante RR198.



Fonte: Autor (2021).

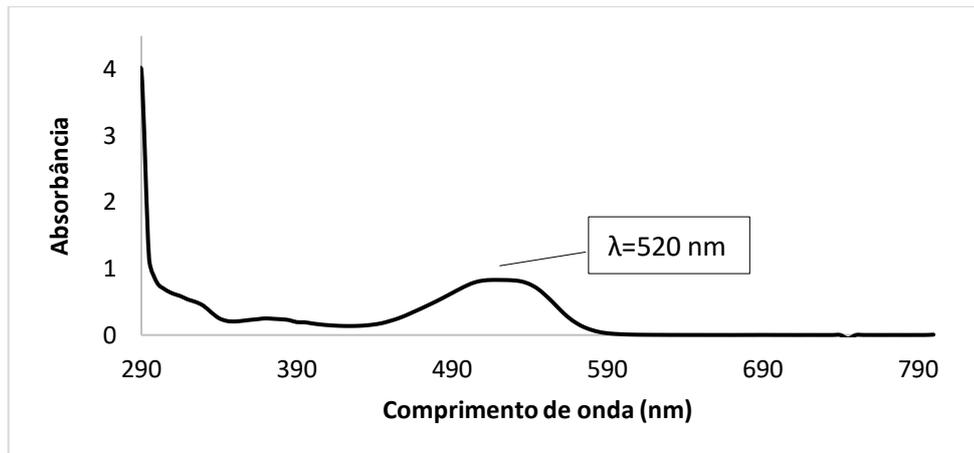
Avaliando a figura é possível identificar que em toda a faixa de pH analisada não houve precipitação do corante reativo RR 198, ou seja, a relação da concentração final e inicial se manteve próximo ao valor de 1, não ocorrendo precipitação para a faixa de pH de 2 a 12.

Os resultados deste teste confirmam que a remoção de corante nos ensaios de adsorção ocorreu em virtude apenas do fenômeno de adsorção, sem precipitação do corante.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

O comprimento de onda inserir aqui o valor foi obtido a partir da análise de varredura da solução do corante reativo RR 198 de concentração 40 mg.L⁻¹ (Figura 16), e para isso foi utilizado o equipamento Espectrofotômetro UV-Visível (marca BEL ENGINEERING UV-Visível, modelo UV – M51) do Laboratório de Beneficiamento (LABENE), da UFSC, campus Blumenau.

Figura 16 – Varredura da solução do corante reativo RR 198.



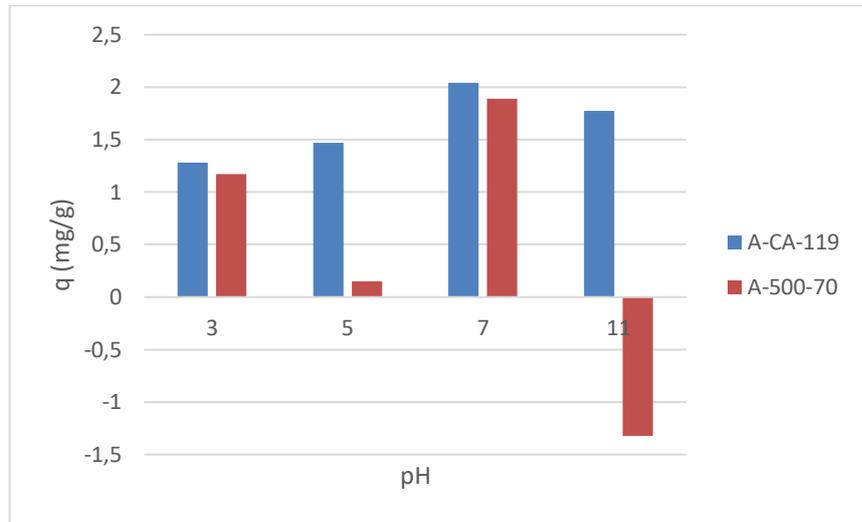
Fonte: Autor (2021).

Após a varredura da solução, foi obtida uma curva de calibração (Anexo A), com 17 soluções de concentrações que variaram de $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ a $0,04 \text{ g.L}^{-1}$, do corante reativo RR 198, que correlaciona a concentração estabelecida do corante com a sua respectiva absorvância. A partir da equação obtida, foi possível realizar a conversão da absorvância em função da concentração de corante residual.

4.4.1 Influência do pH na adsorção

A partir dos testes iniciais de influência do pH conforme descrito no item 3.6.1, obteve-se a capacidade de adsorção no equilíbrio para as amostras A-CA-119 e A-500-70. Os resultados são demonstrados na Figura 17.

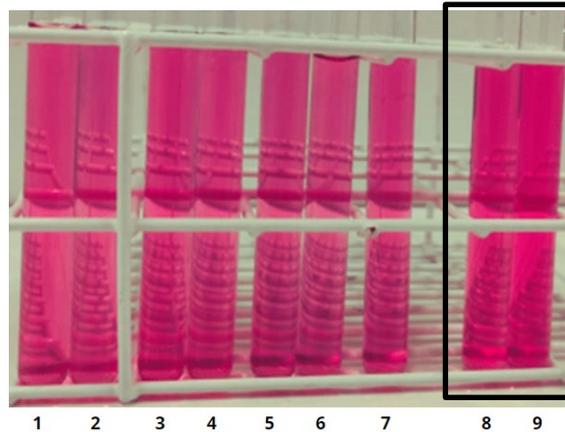
Figura 17 – Capacidade de adsorção no equilíbrio para A-CA-119 e A-500-70. Em temperatura ambiente, pH = 3, 5, 7 e 11, soluções 40 mg.L⁻¹ de corante RR198 e 1 g.L⁻¹ de adsorvente.



Fonte: Autor (2021).

Pode-se observar na Figura 17, as melhores capacidades de adsorção tanto para o adsorvente pirolisado como comercial foram 1,88 mg.g⁻¹ e 2,04 mg.g⁻¹, respectivamente para o pH 7. O adsorvente comercial também apresentou boa capacidade de adsorção para pH 5 e pH 11, ou seja, 1,47 mg.g⁻¹ e 1,77 mg.g⁻¹, respectivamente. Para adsorvente pirolisado resultou em valor negativo para pH 11, uma possível justificativa é um fenômeno físico-químico que possivelmente esteja eliminando uma parte do adsorvente na solução de corante ocasionando um aumento no valor da absorbância final. Esse fenômeno ocorreu em todas as soluções que ultrapassaram tempo mínimo de 270 min, conforme exemplo da Figura 18, onde observa-se um aumento da absorbância nas soluções 8 e 9 (tempos de adsorção 900 e 1440 min, respectivamente). Esse ensaio é uma oportunidade para detalhamento de trabalhos futuros, devido ao comportamento do adsorvente em questão, na adsorção.

Figura 18 – Soluções 40 mg.L⁻¹ pH 5 de corante RR198 e 3 g.L⁻¹ de adsorvente A-500-70.

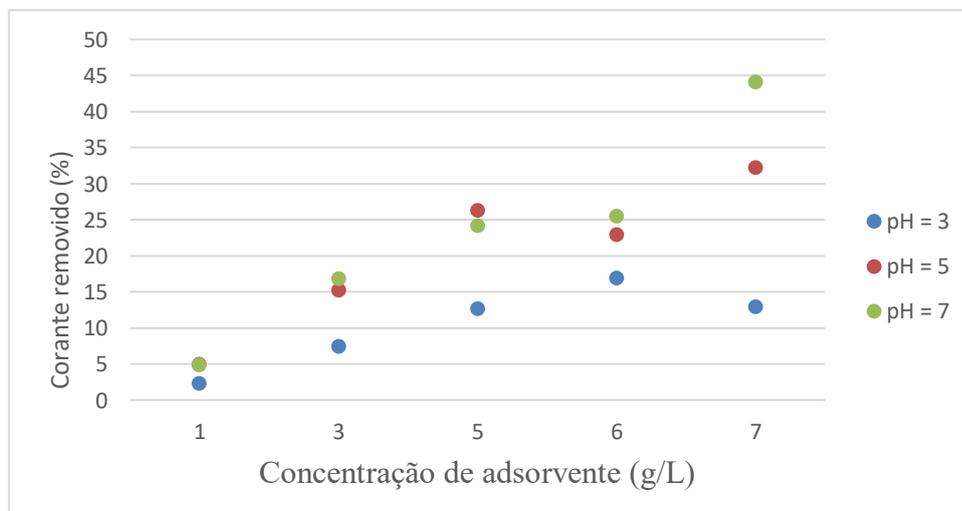


Fonte: Autor (2022).

4.4.2 Influência da concentração

Foram realizados ensaios com variação de concentração do adsorvente pirolisado e comercial, para definir a concentração ideal de adsorvente para a remoção do corante RR198 em solução. Os ensaios foram realizados sob temperatura ambiente e concentração inicial de corante RR198 igual a 40 mg.L⁻¹. Foram utilizadas três faixas de pH (3, 5 e 7), sendo as que apresentaram melhor remoção de corante. Os resultados de remoção do corante utilizando o adsorvente pirolisado e comercial são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19 – Remoção de corante no equilíbrio para o adsorvente A-500-70, em pH 3, 5 e 7, temperatura ambiente, 40 mg.L⁻¹ de corante RR198 e 0,05 g.L⁻¹ a 0,35 g.L⁻¹ de adsorvente.



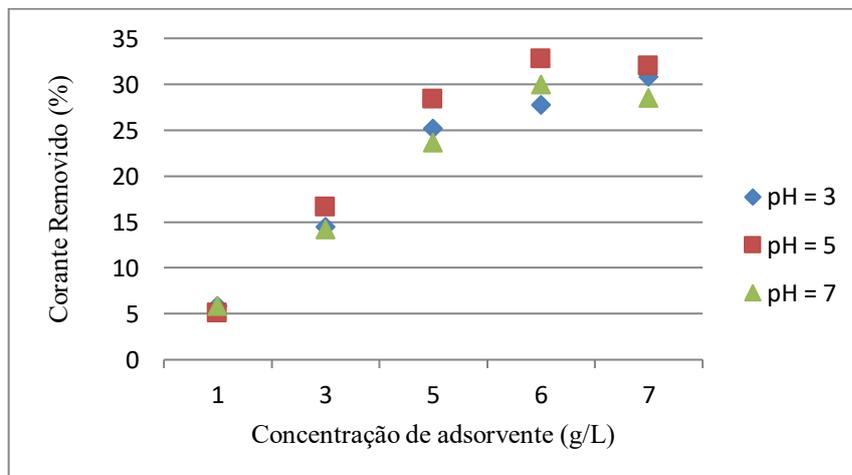
Fonte: Autor (2022).

Pode-se observar na Figura 19, uma excelente remoção de 45% do corante RR198 por parte do adsorvente estudado. No entanto, os resultados desses ensaios não foram esperados conforme o ponto de carga zero (item 4.2.5) onde o pH de solução abaixo de 4,8 e 4,4 foi mais favorável.

Esse gráfico indica justamente o contrário, a eficiência de adsorção foi maior em pH 7 para o adsorvente pirolisado, ou seja 45% de remoção para maior concentração 7 g.L⁻¹. Isto ocorre em virtude das atrações eletrostáticas que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato. Para pH 3, houve uma crescente remoção de corante até atingir a remoção completa do corante em fase líquida que provavelmente aconteceu até 6 g.L⁻¹, acima desta concentração a área de contato pode reduzir com o adsorvato em virtude da acomodação de adsorvente sobre as partículas adjacentes conforme comprovado no estudo de Correia (2017). Para pH 5, a remoção de corante apresentou um aumento crescente assim como pH 7. Considerando que o pH 5 e 7 apresentaram uma maior eficiência para a adsorção do corante RR198, os estudos de cinética e equilíbrio do presente trabalho foram realizados no pH 5 e 7. No entanto, após estudos de cinética e equilíbrio foi possível realizar uma análise apenas para o pH 7.

A concentração de adsorvente escolhida foi de 3 g.L⁻¹, pois apresentou resultados relevantes na remoção do corante RR198 da solução, trazendo maior viabilidade comercialmente.

Figura 20 – Remoção de corante no equilíbrio para o adsorvente comercial A-CA-119, em pH 3, 5 e 7, temperatura ambiente, 40 mg.L⁻¹ de corante RR198 e 0,05 g.L⁻¹ a 0,35 g.L⁻¹ de adsorvente.



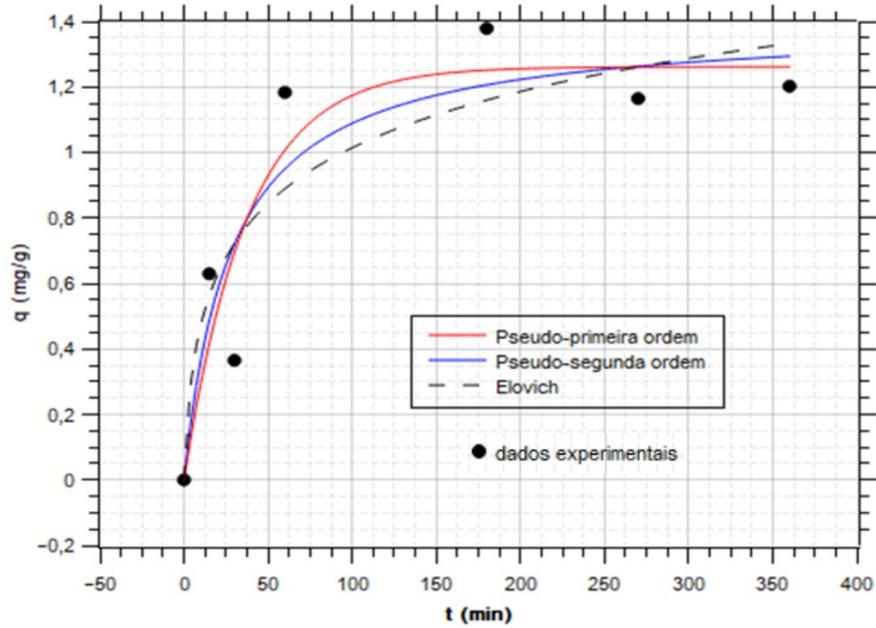
Fonte: Autor (2022).

Na Figura 20 a eficiência de adsorção foi maior em pH 5 para o adsorvente comercial, ou seja 33% de remoção para maior concentração 6 g.L^{-1} , no entanto os estudos de cinética e equilíbrio do presente trabalho realizados neste pH não contribuíram para uma análise. A eficiência na remoção para pH 3 e 7 também ficaram próximos ao pH 5.

4.4.3 Cinética de adsorção

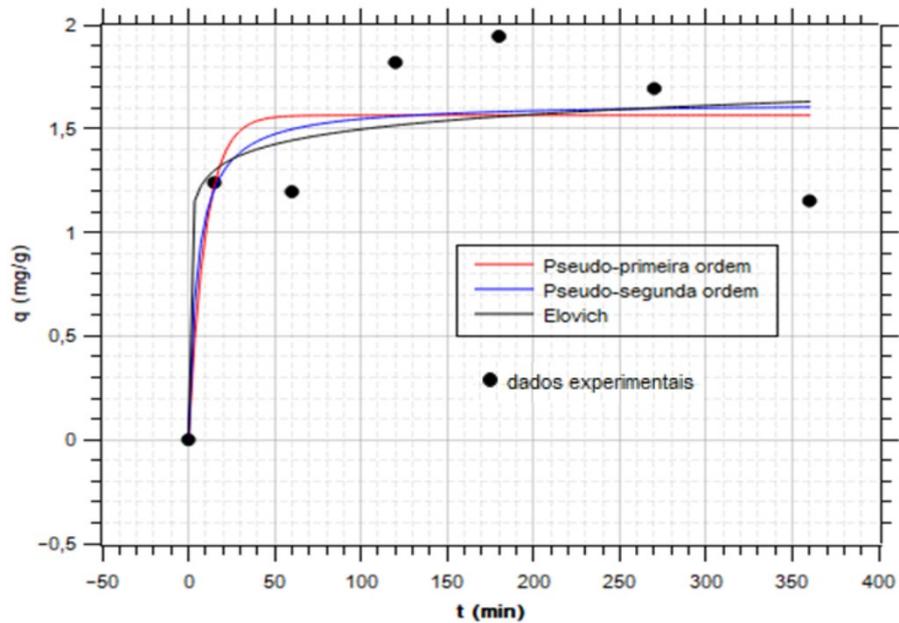
Realizou-se o estudo cinético, utilizando os adsorventes comercial e pirolisado. Utilizou-se 50 mL de solução com concentração de adsorvente igual a 3 g.L^{-1} . A concentração inicial de corante foi 40 mg.L^{-1} , preparada a partir da diluição da solução estoque em água destilada e ajuste para o pH 5 e 7 conforme influência do pH (item 4.4.1), utilizando NaOH e HCl. Os pontos experimentais foram obtidos e ajustados os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Difusão Intrapartícula e Elovich. O ajuste dos modelos foi obtido por regressão não linear, utilizando QitPlot (versão de avaliação) e Microsoft Excel 2016. Nas Figuras 21 e 22 consta a cinética de adsorção em pH 7 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ obtida para o adsorvente comercial e o pirolisado, respectivamente. Nos gráficos estão inseridos os pontos experimentais junto com o ajuste aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem e Elovich. A análise gráfica indica uma elevada velocidade de adsorção inicial e pode ser observado que o equilíbrio é alcançado nos primeiros 270 min de adsorção.

Figura 21 – Cinética de adsorção do corante RR198, para o adsorvente A-CA-119 em pH 7, 40 mg.L⁻¹ de corante, 3 g.L⁻¹ de adsorvente, temperatura 25 °C: pontos experimentais e ajuste ao modelo de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich.



Fonte: Autor (2022).

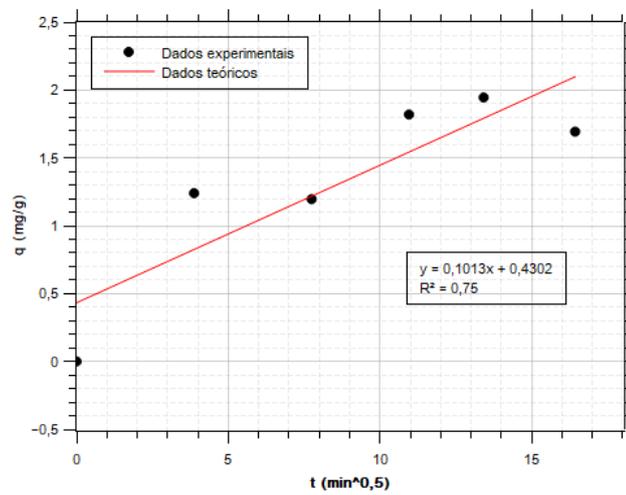
Figura 22 – Cinética de adsorção do corante RR198, para o adsorvente A- 500-70 em pH 7, 40 mg.L⁻¹ de corante, 3 g.L⁻¹ de adsorvente, temperatura 25 °C: pontos experimentais e ajuste ao modelo de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich.



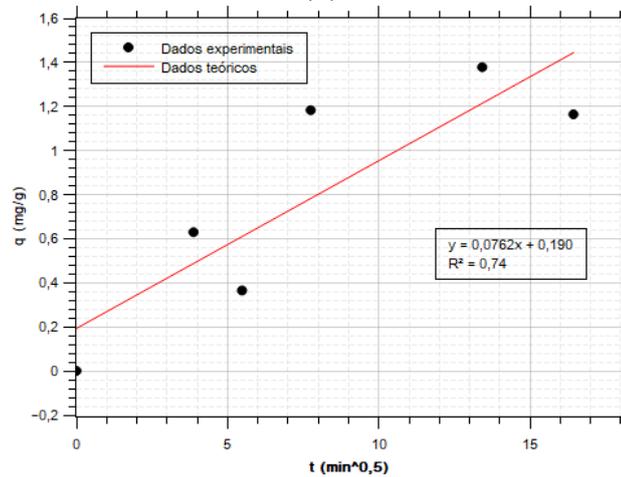
Fonte: Autor (2022).

Na Figura 23, foi observado que todo o processo de adsorção ocorre com a espessura de camada limite maior que zero, que indica um processo de adsorção não controlado por difusão intraporo nas condições de pH 7, temperatura 25 °C, 3 g.L⁻¹ de adsorvente. Ou seja, o valor de C é proporcional a espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (WEBER, 1963).

Figura 23 – Cinética de adsorção do corante RR198, para os adsorventes A-CA-119 (1) e A- 500-70 (2) em pH 7, 40 mg.L⁻¹ de corante, 3 g.L⁻¹ de adsorvente, temperatura 25 °C: pontos experimentais e ajuste ao modelo de Difusão Intrapartícula.



(1)



(2)

Fonte: Autor (2022).

Com relação ao coeficiente de difusão intrapartícula (k), nota-se que está aumentando com o tempo, indicando que o processo de adsorção não cessou, pois no equilíbrio, têm-se uma constante horizontal (Tabela 5).

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-primeira, Pseudo-segunda ordem e Elovich e Difusão Intrapartícula, para os adsorventes A-CA-119 e A-500-70 em pH 7, soluções 40 mg.L^{-1} de corante RR198, 3 g.L^{-1} de adsorvente, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pseudo-primeira ordem			
Amostra	q_e (mg/g)	k_1	R^2
A-500-70	1,56	0,10	0,75
A-CA-119	1,67	0,08	0,84
Pseudo-segunda ordem			
Amostra	q_e (mg/g)	k_2	R^2
A-500-70	1,63	0,31	0,76
A-CA-119	1,82	0,06	0,91
Elovich			
Amostra	a (mg/g.min)	b (g/mg)	R^2
A-500-70	1762,11	9,58	0,74
A-CA-119	0,14	3,98	0,78
Difusão Intrapartícula			
Amostra	k_{dif} (g/mg.min ^{0,5})	C (mg/g)	R^2
A-500-70	0,0762	0,1909	0,74
A-CA-119	0,1013	0,4302	0,75

Fonte: O autor (2022).

Na Tabela 5, podem ser visualizados os dados cinéticos relativos ao ajuste dos modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula.

Verificou-se que no modelo de pseudo-segunda ordem para o adsorvente comercial, o coeficiente de determinação foi próximo de 1. O modelo de pseudo-segunda ordem, em comparação entre os modelos estudados, apresentou o maior coeficiente de determinação, indicando apresentar o melhor ajuste, tanto para o adsorvente comercial como para o adsorvente pirolisado, com os valores de 0,91 e 0,76 respectivamente. O ajuste do modelo de Pseudo-

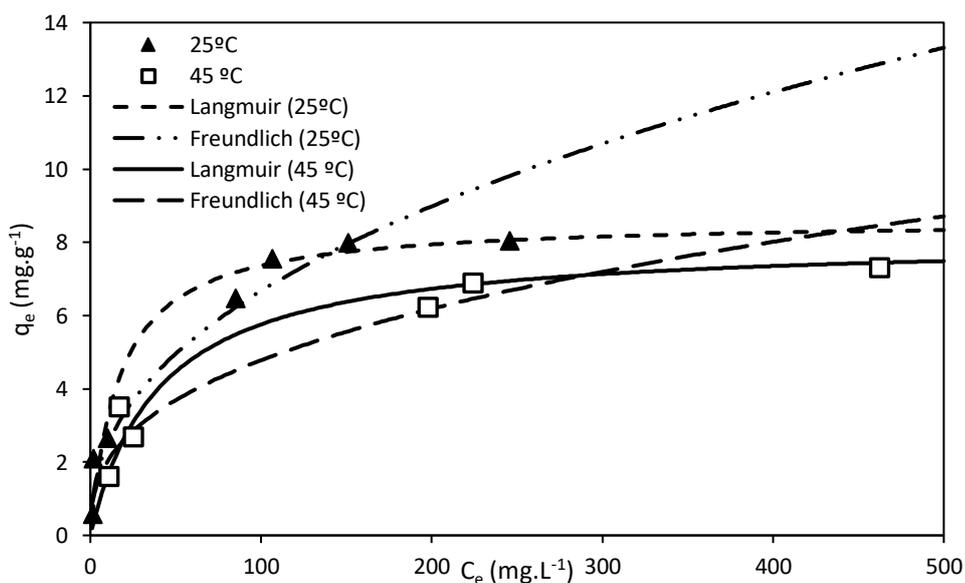
segunda ordem para os adsorventes, indica que pelo menos uma etapa controla a velocidade da reação, o fenômeno de adsorção na superfície, proposta por esse modelo.

Observou-se que as taxas de adsorção iniciais para modelo de Elovich (a e b) foram superiores para a amostra pirolisada ($a = 1762,11$ mg/g.min e $b = 9,58$ g/mg comparado com o comercial ($a = 0,14$ e $b = 3,98$) e que para modelo para difusão intrapartícula, os valores ficaram próximos, tanto para a constante relacionada com a resistência (C), como para o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}).

4.4.4 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção também conhecidas como a relação de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente foram realizados em pH 7 em shaker sob agitação constante a 110 rpm durante 270 minutos (a escolha destes parâmetros está justificada no item 4.4.2). Esse ensaio foi realizado em duas temperaturas sendo de 25 °C e 45 °C. Ao término, a medição da concentração de corante na solução foi realizada em duplicata, com auxílio do espectrofotômetro. O ajuste dos modelos foi obtido por regressão linear, utilizando o Microsoft Excel 2016. A Figura 24, apresenta o gráfico com os pontos experimentais e o ajuste de cada curva aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Figura 24 – Curvas de equilíbrio de adsorção para o adsorvente A-500-70, em pH 7, 3 g.L⁻¹ de adsorvente, para as temperaturas de 25 °C e 45 °C.



Fonte: O autor (2022).

Observou-se na Figura 24, que o aumento da temperatura não resultou em uma melhor capacidade de adsorção e os modelos de equilíbrio de adsorção conseguiram descrever o comportamento das curvas experimentais. A adsorção em 45 °C atingiu a capacidade máxima em uma concentração de equilíbrio próxima de 460 mg.L⁻¹, para a curva a 25 °C este fenômeno ocorreu em torno de 245 mg.L⁻¹, conforme dados experimentais.

Na Tabela 6 são apresentados 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. O menor fator de separação foi atribuído ao modelo de Freundlich para o ensaio a 25 °C, onde o coeficiente de determinação foi igual a 0,875. Levando em consideração que o fator de separação R_L definido por Hall *et al.* (1966), está situado entre 0 e 1, a isoterma é favorável em todas as curvas, para toda a concentração de equilíbrio avaliada. O valor da constante de Langmuir na Tabela 6 foi maior para a curva a 25 °C, o que indica que a isoterma é mais favorável nesta temperatura. Para concentrações baixas de equilíbrio em fase líquida, a curva a 45 °C comparado com a curva de 25 °C, apresenta boa capacidade de adsorção, entretanto atinge a saturação em concentração inferior. A capacidade máxima de adsorção em monocamada obtida a partir do ajuste ao modelo de Langmuir foi de 8,05 e 7,29 mg.g⁻¹ para as temperaturas de 25 e 45 °C, respectivamente.

Tabela 6 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir, para o adsorvente A-500-70.

Freundlich				
T (°C)	Adsorvente	N	Kf (mg.g ⁻¹).(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	R ²
25	A-500-70	2,330	1,205	0,875
45	A-500-70	2,680	0,857	0,890
Langmuir				
T (°C)	Adsorvente	n	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²
25	A-500-70	8,620	0,059	0,994
45	A-500-70	8,100	0,025	0,990

Fonte: O autor (2022).

A capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máximo}}$) em monocamada obtida a partir do ajuste ao modelo de Langmuir foi de 7,29 e 8,05 mg.g⁻¹ para o adsorvente A-500-70 à 45 °C e 25 °C, respectivamente.

4.4.5 Termodinâmica de adsorção

A partir das constantes de equilíbrio da isoterma de Langmuir (K_L) foi possível obter os seguintes parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante RR198 com o adsorvente A-500-70: variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação da entalpia (ΔH^0) e variação da entropia (ΔS^0). Para o cálculo foi utilizada a Equação (12). Os parâmetros estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Freundlich e Langmuir, para o adsorvente A-500-70

ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)		ΔS^0 (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	
	25 °C	45 °C	25 °C	45 °C
-34,193	-27,20	-26,73	-0,21	-0,19

Fonte: O autor (2022).

Na Tabela 7 pode ser observado valores negativos para cada parâmetro, indicando 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 ΔH^0 , pode-se afirmar que a adsorção é do tipo endotérmica ou exotérmica, nesse caso o valor negativo de entalpia indica que o processo de adsorção é exotérmico.

Quanto ao valor de ΔG^0 , em torno de 20 kJ, caracteriza-se por ser um processo de adsorção física. Processos exotérmicos são favorecidos em temperaturas mais baixas. Esta afirmação, condiz com os experimentos de equilíbrio (seção 4.4.4), onde foram observados resultados de adsorção em 25 °C maiores que 45 °C.

Comparando os parâmetros termodinâmicos obtidos neste trabalho com a literatura, os resultados estão próximos embora haja diferenciação das características do tipo de adsorvente e processo, conforme Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção com corante RR198 e temperatura de 25°C apresentados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura (E_a , ΔH^0 e ΔG^0 em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS^0 em $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Adsorvente	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0	Referência
Resíduo peluciadeira	-34,193	-27,20	-0,21	Presente trabalho
Retalhos de tecido	-77,072	-29,083	-0,16	(CORREIA, 2017)
Lodo têxtil Físico-Químico	-10,9	-24,7	0,0461	(SONAI <i>et al.</i> , 2016)
Lodo têxtil Biológico	-13,18	-25,3	0,0407	

Fonte: O autor (2022).

O valor da entalpia para lodo têxtil biológico, obtido por SONAI *et al.*, (2016), é o que mais se aproxima neste trabalho, resultado atribuído ao valor da constante de equilíbrio que possui ordem de grande semelhança a encontrada neste estudo e da temperatura utilizada nos testes de adsorção, que também é próxima as temperaturas usadas neste trabalho. O valor da constante de equilíbrio, e a temperatura são os principais dados relacionado para encontrar os valores da entalpia.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Durante o processo de pirólise com resíduo de peluciadeira têxtil verificou-se fenômeno de volatilização dos gases em torno de 500 °C durante os primeiros 70 minutos. O agente ativador K_2CO_3 utilizado na impregnação da amostra precursora, teve a função de catalizador na gaseificação, rompendo a estrutura das fibras, resultando em adsorvente, contribuindo significativamente para as características texturais do adsorvente na formação de micro e mesoporos, aumentando a área de superfície do adsorvente.

O corante reativo RR198 mostrou-se favorável para adsorvente pirolisado e ativado com K_2CO_3 , por possuir maior volume de microporos, ou seja, grande quantidade de poros inferiores a 20 Å (microporos). A adsorção com o corante RR198 é favorecida em pH neutro e 25 °C para o adsorvente pirolisado. É caracterizado por um processo exotérmico e adsorção predominantemente física. Todos os modelos cinéticos ajustaram-se satisfatoriamente aos dados experimentais indicando que a adsorção na superfície e a difusão no poro são etapas importantes na velocidade de adsorção, no entanto o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o maior coeficiente de determinação, indicando apresentar o melhor ajuste, tanto para o adsorvente comercial como para o adsorvente pirolisado.

O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para todos as curvas e indica a presença de sítios homogêneos. O menor fator de separação foi atribuído ao modelo de Freundlich para o ensaio a 25 °C, devido a ocorrência do processo de adsorção física.

A análise de FTIR do adsorvente pirolisado A-500-70 constatou a presença de diversos grupos funcionais oxigenados, como éteres, fenóis, lactonas, ácidos e anidridos carboxílicos. Esses grupos promovem características ácidas do adsorvente A-500-70, responsáveis pelo pH_{pcz} 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. O adsorvente A-500-70 apresentou bons resultados para a remoção de corantes reativos em efluentes têxteis e 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 ativado com K_2CO_3 é uma possibilidade de reuso na própria indústria têxtil, como adsorvente para o processo de tratamento de efluentes líquidos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

a) Simular processo de tingimento e adsorção do corante do efluente, bem como verificar possibilidade de reuso desse efluente na operação de tingimento;

b) Preparar e caracterizar o adsorvente ativado com K_2CO_3 utilizando outros parâmetros de estudo como: temperaturas de pirólise abaixo e acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de pirólise diferente de 70 min;

b) Realizar os ensaios de cinética e equilíbrio com o adsorvente em diferentes condições de pH, utilizando a mesma classe de corante ou variando a classe do corante e o tipo de efluente;

c) Promover o estudo de adsorção em coluna de leito fixo;

d) Estudar comportamento térmico do bio-óleo produzido durante a pirólise;

e) Avaliar a capacidade de dessorção do adsorvente;

f) Realizar Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostra precursora e adsorvente pirolisado.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÕES (ABIT). Perfil do Setor. 2020. Disponível em <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em 20/02/2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS E EFLUENTES (ABETRE). Atlas da Destinação Final de Resíduos – Brasil 2020. Disponível em <<http://abetre.org.br/atlas-da-destinacao-final-de-residuos-brasil-2020/>>. Acesso em 01/07/2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8387: Coque para fundição: Determinação do teor de matérias voláteis. Brasil, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Brasil, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16508: Matérias-primas para fundição - Carvão mineral: Método de ensaio para determinação do teor de umidade. Brasil, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16586: Matérias-primas para fundição - Carvão mineral: Método de ensaio para determinação do teor de cinzas. Brasil, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16702: Coque para fundição: Determinação do teor de carbono fixo. Brasil, 2018.
- BASTIAN, E. Y. O. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. São Paulo: CETESB; SINDITEXTIL, 2009. 85 p.
- BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; CARROLL, D. M. O. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 1, p. 458–465, 2011.
- BRASIL, Lei Federal nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em 06/04/2020.
- CAS 78952-61-1 echa.europa.eu. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/10697>>. Acesso em: 31 de Julho. 2020
- 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.
- CAPONI, N. *et al.* Use of brazilian kaolin as a potential low-cost adsorbent for the removal of

- malachite green from colored effluents. **Materials Research**, v. 20, p. 14–22, 2017.
- CHEREM, L. F. C. Um modelo para a predição da alteração dimensional em tecidos de malha em algodão. p. 310, 2004.
- CORREIA, J. Preparação, Caracterização E Aplicação De Adsorvente Carbonoso Preparado a Partir Da Pirólise De Resíduos De Fibras Têxteis. p. 124, 2017.
- 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.
- DISSANAYAKE, D. G. K. *et al.* An environmentally friendly sound insulation material from post-industrial textile waste and natural rubber. *Journal of Building Engineering*, v. 33, n. April 2020, p. 101606, 2021.
- DURÁN-JIMÉNEZ, G. *et al.* Fast regeneration of activated carbons saturated with textile dyes: Textural, thermal and dielectric characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. March, p. 121774, 2019.
- FILHO, A. D. N. D. *et al.* Evaluation of adsorptive potential of coconut mesocarp in the removal of reactive red dye 195 in aqueous effluents. **Revista Materia**, v. 25, n. 4, p. 1–9, 2020.
- GONZÁLEZ-NAVARRO, M. F.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, p. 82–86, 2014.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: 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 HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- 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.
- HASLINGER, S. *et al.* Recycling of vat and reactive dyed textile waste to new colored man-made cellulose fibers. **Green Chemistry**, v. 21, n. 20, p. 5598–5610, 2019.
- 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. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process*

- Biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- KAMARUDDIN, M. A. *et al.* Recent Developments of Textile Waste Water Treatment by Adsorption Process: A Review. **International Journal of Scientific Research in Knowledge**, v. 1, n. 4, p. 60–73, 2013.
- KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.
- KARAYILDIRIM, T. *et al.* Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, v. 85, n. 10–11, p. 1498–1508, 2006.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.
- LEE, Y. H.; PAVLOSTATHIS, S. G. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. **Water Research**, v. 38, n. 7, p. 1838–1852, 2004.
- LIANG, J. *et al.* Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, n. August, p. 56–62, 2018.
- LIMA, A. F. DE *et al.* Adsorção de azul de metileno em hidrocarbões de resíduos têxteis. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 4, 2020.
- MARON, S. H. No Title. [s.d.].
- MARQUES, A. C.; RODRIGUES DE ALMEIDA, M. Estudo De Eficiência Por Meio Da Análise Envoltória De Dados (Dea): Estudo De Caso Em Uma Empresa Do Setor Têxtil. **XLVI Simposio Brasileiro de Pesquisa Operacional**, v. 1, p. 894–905, 2014.
- MENDES PEDROZA, M. *et al.* Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, n. 16, p. 149–160, 2010.
- MIRANDA, R. *et al.* Pyrolysis of textile wastes. **100th Annual Conference and Exhibition of the Air and Waste Management Association 2007, ACE 2007**, v. 3, p. 1780–1794, 2007.
- 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.
- OBSERVATÓRIO FIESC. A ONU e o meio ambiente. Disponível em: <<https://observatorio.fiesc.com.br/sc-competitiva/setores/textil-e-confeccao>>. Acesso em: 20 jul. 2022.

- OKMAN, I. *et al.* Applied Surface Science Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 138–142, 2014.
- ÖZSIN, G. *et al.* Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 1–14, 2019.
- RATHER, L. J.; AKHTER, S.; HASSAN, Q. P. **Sustainable Innovations in Textile Chemistry and Dyes**. [s.l: s.n.].
- ROMANZINI, D. Influence of Stacking Sequence on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Cotton / Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. n. June, 2016.
- SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.
- SCHEIBE, A. S. *et al.* Characterization of the liquid fractions from textile sludge pyrolysis and their application as defoamers. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 12, p. 2534–2543, 2018.
- SEBRAE. Indústria e mercado de confecção em Santa Catarina: Cenários 2019-2021. p. 38, 2019.
- SESHADRI, S.; BISHOP, P. L.; AGHA, A. M. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. **Waste Management**, v. 14, n. 2, p. 127–137, 1994.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- SINGH, K.; ARORA, S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A critical review on present treatment technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 807–878, 2011.
- SMITH, K. M. *et al.* Sewage sludge-based adsorbents : A review of their production , properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2569–2594, 2009.
- SONAI, G. G. *et al.* The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of Environmental Management**, v. 168, p. 149–156, 2016.
- SOUSA, E.; RAMBO, C.R.; MONTEDO, D.H.; OLIVEIRA, A.P.N. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. *Exacta*, v. 4, p. 289-296, 2006. Disponível em: <<https://periodicos.uninove.br/exacta/article/view/757/665>> Acesso em: 21 março, 2022.
- TANG, Y. *et al.* Removal of lead ions from aqueous solution by the dried aquatic plant , Lemna.

Journal of Hazardous Materials, v. 244–245, p. 603–612, 2013.

TENORIO RIVAS, G. Caracterización de la biosorción del cromo con hueso de aceituna. p. 1–309, 2006.

VASQUES, A. R. *et al.* Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245–252, 2011.

VIANA, M. M. Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. p. 219, 2013.

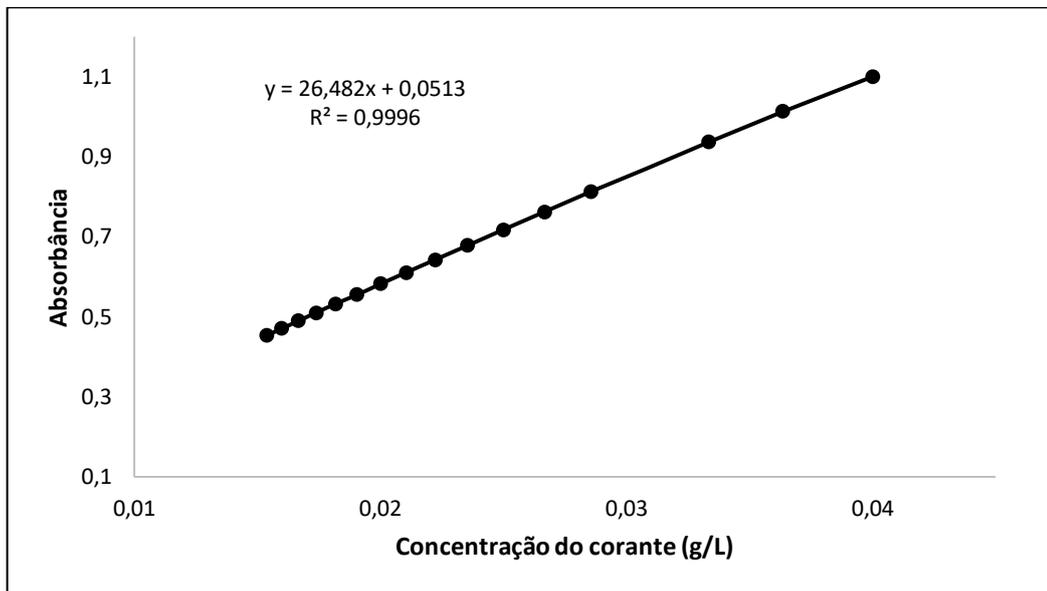
WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.

XU, J. *et al.* **Perchlorate removal using granular activated carbon supported iron compounds: Synthesis, characterization and reactivity** *Journal of Environmental Sciences*, 2010.

YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. v. 209, p. 172–184, 2014.

YANG, R. T. *Adsorbents : Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

ZAHARIA, C.; SUTEU, D. Coal fly ash as adsorptive material for treatment of a real textile effluent: Operating parameters and treatment efficiency. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2226–2235, 2013.

ANEXO A – Curva de calibração do corante reativo RR198

Fonte: Autor (2021).