

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM HIDROCARVÃO DE
RESÍDUOS TÊXTEIS**

ADRIANA FERREIRA DE LIMA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Gestão, Controle e Preservação Ambiental.

Maringá – PR – Brasil
Agosto de 2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM HIDROCARVÃO DE
RESÍDUOS TÊXTEIS**

Adriana Ferreira de Lima
Engenharia Têxtil, UEM, 2014.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Angélica S. D. de Barros.
Coorientador: Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Gestão, Controle e Preservação Ambiental.

Maringá – PR – Brasil
Agosto de 2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por
Adriana Ferreira de Lima perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado
em Engenharia Química em 29 de agosto de 2019.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Orientadora / Presidente


Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos
Coorientador


Prof.^a Dr.^a Márcia Gomes da Silva
Membro


Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

L732a	<p>Lima, Adriana Ferreira de</p> <p>Adsorção de azul de metileno em hidrocarvão de resíduos têxteis / Adriana Ferreira de Lima. -- Maringá, PR, 2019. 87 f.: il. color., figs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros. Coorientador: Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.</p> <p>1. Adsorção (Química). 2. Hidrocarvão. 3. Carbonização hidrotérmica. 4. Adsorção de azul de metileno. 5. Resíduos sólidos têxteis - Indústria têxtil. I. Barros, Maria Angélica Simões Dornellas de, orient. II. Santos, Washington Luiz Félix, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p>CDD 23.ed. 660.284235</p>
-------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Maria Aparecida Lima Santos e
José Ferreira de Lima (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e da sabedoria.

À minha família, que sempre acreditou e apoiou em todos os momentos da minha vida.

À orientadora, professora Maria Angélica pela confiança, conhecimento, orientação, dedicação e empenho.

À professora Héliida Monique Cordasso Fagnani pela ajuda, opiniões, sugestões e parceria que muito contribuiu para a elaboração deste trabalho.

Ao professor Washington, pela disponibilização do laboratório de Engenharia têxtil para os experimentos, orientação e conhecimento.

Aos Departamentos de Engenharia Química, Engenharia Têxtil e Ciências pela ajuda e apoio técnico.

Aos alunos de iniciação científica, por toda a colaboração com a parte experimental.

Ao Grupo Morena Rosa pela doação dos resíduos têxteis utilizados nos experimentos.

Ao professor Ronaldo Celso da UEM campus de Goioerê, pelo auxílio com as análises de raio x (DRX).

Aos membros da banca examinadora, pelo interesse e disponibilidade.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com a realização deste trabalho.

Quando vires um homem bom, tenta imitá-lo,
quando vires um homem mau, examina-te a ti
mesmo. *Confúcio (Filósofo chinês)*

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM HIDROCARVÃO DE RESÍDUOS TÊXTEIS

AUTOR: ADRIANA FERREIRA DE LIMA

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS

COORIENTADOR: PROF. DR. WASHINGTON LUIZ FÉLIX SANTOS

Dissertação de mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46 – 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR, Brasil, defendido em 29 agosto de 2019. 87p.

RESUMO

Atualmente a rápida industrialização e urbanização levaram a um severo problema de escassez de recursos e de poluição ambiental. O Brasil produz diversos tipos de resíduos sólidos e estes podem contribuir para problemas ambientais se não forem destinados de forma adequada. Neste cenário destaca-se o setor da indústria têxtil, que se apresenta como grande geradora de diferentes resíduos sólidos e efluentes líquidos. Em particular as indústrias de confecção geram retalhos de tecidos que não possuem utilidade para a indústria têxtil e podem ser considerados, portanto, como rejeitos. Neste contexto, este trabalho visou o preparo de um hidrocarvão a partir da carbonização hidrotérmica de resíduos têxteis. No qual o tempo de carbonização e aplicabilidade do material para remoção do corante azul de metileno foi investigado. Para a produção dos hidrocarvões, foi fixada a razão resíduo/água de 3g/80mL a uma temperatura de 220 °C investigando os tempos de carbonização de 6, 8, 10 e 12 horas. A amostra obtida na temperatura de 220 °C por 12 horas caracterizada por FTIR-ATR, DRX, MEV e EDS apresentou 71,2% de carbono, promoveu um material bastante fino, ou seja, perdeu seu aspecto de tecido e pH_{PCZ} (ponto de carga zero) de 3,35. Estas caracterizações comprovam que esta amostra apresentou características de hidrocarvão, sendo esta a selecionada para prosseguir com os experimentos. Neste hidrocarvão foi avaliado sua aplicabilidade na adsorção líquida do corante azul de metileno. O estudo foi conduzido no $pH=10$, pois apresentou maior capacidade de adsorção, pois

nestas condições o material está carregado negativamente, atraindo o corante catiônico, resultando assim uma maior remoção do corante azul de metileno. A cinética de adsorção constatou que o equilíbrio foi alcançado em 7 min, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, sugerindo que ocorreu o compartilhamento ou transferência de elétrons entre adsorvente e adsorvato. A isoterma de adsorção demonstrou que a capacidade máxima de adsorção do hidrocarvão foi de 140,35 mg.g⁻¹. O modelo de Langmuir apresentou melhor correlação com os dados de equilíbrio, sugerindo que a adsorção de azul de metileno ocorreu em monocamada. O conjunto de resultados nesta dissertação mostrou que o processo de carbonização hidrotérmica é promissor na geração de materiais carbonáceos, na qual o material proposto apresentou grande potencial em aplicações, visando a remoção de poluentes orgânicos de solução aquosa.

Palavras-chave: carbonização hidrotérmica; resíduos têxteis; adsorção de azul de metileno.

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE IN TEXTILE WASTE HYDROCARBON**AUTHOR: ADRIANA FERREIRA LIMA****SUPERVISOR: PROF^a. DR^a. MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS****COSUPERVISOR: PROF. DR. WASHINGTON LUIZ FÉLIX SANTOS**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E-46 – 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR, Brazil, presented on 29th August 2019. 87p.

ABSTRACT

Today rapid industrialization and urbanization have led to a severe problem of resource scarcity and environmental pollution. Brazil produces several types of solid waste and these can contribute to environmental problems if not properly disposed of. In this scenario, the textile industry sector stands out, which presents itself as a large generator of different solid wastes and liquid effluents. In particular the garment industries generate fabric scraps that are of no use to the textile industry and can therefore be considered as waste. In this context, this work aimed to prepare a hydrocarbon from the hydrothermal carbonization of textile waste. In which the carbonization time and applicability of the material to remove methylene blue dye was investigated. For the production of hydrocarbons, the residue / water ratio of 3g / 80mL was set at a temperature of 220 °C investigating the carbonization times of 6, 8, 10 and 12 hours. The sample obtained at a temperature of 220 °C for 12 hours characterized by FTIR-ATR, XRD, SEM and EDS presented 71.2% of carbon, promoted a very thin material, that is, lost its tissue aspect and pH_{PCZ} (point of zero charge) of 3.35. These characterizations prove that this sample presented hydrocarbon characteristics, being this one selected to proceed with the experiments. In this hydrocarbon it was evaluated its applicability in the liquid adsorption of methylene blue dye. The study was conducted at $pH = 10$, as it presented higher adsorption capacity, because under these conditions the material is negatively charged, attracting the cationic dye, resulting in a greater removal of the methylene blue dye. The adsorption kinetics found that the equilibrium was reached within 7 min. The best fit model was the pseudo-second order, suggesting that electron sharing or

exchange between adsorbent and adsorbate occurred. The adsorption isotherm showed that the maximum adsorption capacity of hydrocarbons was 140.35 mg.g^{-1} . Langmuir model showed a better correlation with equilibrium data, suggesting that methylene blue adsorption occurred in monolayer. The set of results in this dissertation showed that the hydrothermal carbonization process is promising in the generation of carbonaceous materials, in which the proposed material presented great potential in applications, aiming at the removal of organic pollutants from aqueous solution.

Key words: hydrothermal carbonization; textile waste; methylene blue adsorption.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do Processo Produtivo Têxtil. Fonte: Adaptado de SINDTÊXTIL (2015)	4
Figura 2 - Classificação geral das fibras têxteis. Fonte: Salem (2010, p. 29).	5
Figura 3 - Classificação das fibras naturais e químicas. Fonte: Salem (2010, p.29).	5
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose. Fonte: WANG et al., 2016.	6
Figura 5 - Princípio do processo de tingimento. Fonte: Perkins (1996).	9
Figura 6 - Forma estrutural corante azul de metileno. Fonte: MOUNI (et al., 2018).	13
Figura 7- Representação de algumas isotermas de adsorção. Fonte: Giles (1960).	27
Figura 8 - (a) Parte externa do reator de aço inox com tampa; (b) Parte interna de Teflon® e a externa.	34
Figura 9 - Remoções de azul de metileno utilizando hidrocarvões de resíduos têxteis.	36
Figura 10 - Foto do resíduo têxtil bruto e dos hidrocarvões produzidos relacionados por temperatura e tempo de CHT.	41
Figura 11 - Rendimento dos hidrocarvões.	42
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do resíduo têxtil bruto e hidrocarvões (a) resíduo têxtil, (b) hidrocarvão 6 h, (c) hidrocarvão 8 h, (d) hidrocarvão 10 h (e) hidrocarvão 12 h.	44
Figura 13 - Análise de espectroscopia de dispersão de energia de raio X do resíduo têxtil bruto e dos hidrocarvões.	45
Figura 14 - FTIR-ATR do resíduo têxtil bruto e seus hidrocarvões.	46
Figura 15 - DRX das amostras de hidrocarvões e do resíduo têxtil bruto.	48
Figura 16 - Ponto de carga zero do hidrocarvão HCB220-12.	50
Figura 17 - Efeito de pH na adsorção do azul de metileno no HCB220-12.	51
Figura 18 - Cinética de adsorção do azul de metileno no HCB220-12.	52
Figura 19 - Modelos de cinética ajustados aos dados experimentais.	54
Figura 20 - Isoterma de adsorção do azul de metileno no hidrocarvão.	55
Figura 21 - Modelos de isoterma ajustados aos dados experimentais.	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da composição do resíduo têxtil bruto.	41
Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de cinética ajustados aos dados experimentais.....	53
Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isoterma ajustados aos dados experimentais.	56
Tabela 4 - Máxima capacidade de adsorção do azul de metileno em diversos materiais....	58

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA	3
2.2 FIBRAS TÊXTEIS	4
2.2.1 Fibras de elastano	5
2.2.2 Fibras de algodão	6
2.3 BENEFICIAMENTO TÊXTIL	7
2.3.1 Corantes e seus efeitos tóxicos nos efluentes	10
2.3.2 Azul de metileno	13
2.4 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL	14
2.5 CARBONIZAÇÃO	16
2.6 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA	17
2.6.1 Parâmetros reacionais	19
2.7 ADSORÇÃO	22
2.7.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção	23
2.7.2 Cinética de adsorção	24
2.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE A CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	25
2.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	26
2.9.1 Isoterma de langmuir	28
2.9.1.1 <i>Isoterma de freundlich</i>	29
2.9.1.2 <i>Isoterma de sips</i>	30
2.10 HIDROCARVÕES COMO ADSORVENTES DE CORANTES	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 AMOSTRAS DE TECIDOS E MALHAS UTILIZADOS NA HIDROCARBONIZAÇÃO	33
3.2 CORANTE UTILIZADO COMO ADSORVATO	33
3.3 PREPARAÇÃO DO HIDROCARVÃO POR CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA	33
3.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO	35
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO TÊXTIL QUE GEROU O HIDROCARVÃO SELECIONADO DO ENSAIO PRELIMINAR	37
3.5.1 Caracterização e seleção do hidrocarvão para adsorção	37
3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raio x (mev/eds)	38

3.5.3 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ftir-atr).....	38
3.5.4 Difração de raio x (DRX)	38
3.5.5 Ponto de carga zero.....	39
3.6 ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA NO HIDROCARVÃO SELECIONADO	39
3.6.1 Avaliação do melhor ph para adsorção.....	39
3.6.2 Ensaio de cinética de adsorção.....	40
3.6.3 Ensaio de equilíbrio de adsorção	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO RESÍDUO TÊXTIL DE BRIM ALVEJADO E SEUS HIDROCARVÕES	41
4.2 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO NO ADSORVENTE HCB220-12.....	50
5 CONCLUSÃO.....	59
6 REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

O início do século XXI apresenta diversos desafios. Um deles se refere ao desenvolvimento de tecnologias que promovam conforto e bem-estar à população, e que mantenham o compromisso de sustentabilidade. Considerado como o segundo maior empregador da indústria de transformação, a indústria têxtil situa-se como mantenedora de grande escala produtiva. De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2018), o Brasil tem o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo e quinto maior parque produtivo têxtil. Consequentemente, emerge como um dos grandes responsáveis na geração de resíduos nocivos ao ambiente, associados a diversos tipos de impacto ambiental.

O processo de desenvolvimento de produtos de vestuário produz uma grande quantidade de resíduos, principalmente quanto ao setor de corte nas confecções em que toneladas de retalhos são muitas vezes descartados de modo displicente em aterros sanitários gerando um enorme passivo ambiental (MENEGUCCI; MARTELI, 2015).

A opção que deveria ser seguida pelas indústrias é a reciclagem ou a reutilização dos materiais descartados em outros processos resultando em outros produtos, que tenham um valor agregado (MENEGUCCI; MARTELI, 2015). Uma destas possibilidades é a utilização destes materiais como matéria-prima para a produção de carvão, para fins de utilização como material adsorvente.

A técnica mais conhecida para formação de carvão é a pirólise, que consiste em submeter o resíduo a altas temperaturas (600-900 °C) com ausência de oxigênio, ocorrendo a ruptura da estrutura molecular original (ROMANO et al., 2012). Porém nos últimos anos a carbonização hidrotérmica (CHT) ou hidrocarbonização tem ganhado interesse no campo da ciência dos materiais. Entre as vantagens, em relação a pirólise estão a baixa temperatura de síntese e o fato de ser um processo ecoamigável, devido ao uso somente de água no processo (FALCO et al., 2011).

Inúmeros trabalhos demonstram que a CHT é um processo ambientalmente vantajoso para o tratamento de resíduos ou biomassas, aproximando-os das características dos carvões naturais (ALMEIDA et al., 2017; GUILHERME et al., 2018; KUPFER et al., 2018; LANG et al., 2019; LI et al., 2013; LIN et al., 2016, 2017; ZHU et al., 2019; PRAWISUDHA; NAMIOKA; YOSHIKAWA, 2012).

De acordo com MELO et al. (2016), o processo de CHT oferece diversas vantagens sobre a pirólise. O principal deles é que, é o único processo que permite o uso da biomassa

úmida ou de resíduos (umidade acima de 60%). Este fato contorna o gasto de energia em uma fase de secagem. Além disso, as temperaturas de operação estão na faixa de 150 – 350 °C, com baixos requisitos de entrada de energia. Por fim, a maior parte do carbono é incorporado na forma de hidrocarbonetos, minimizando a produção de gases de efeito estufa, tais como CO₂ e CH₄ e bio-óleo.

Neste cenário, a síntese de hidrocarvões de rejeitos têxteis auxilia na diminuição de resíduos sólidos e o hidrocarvão formado pode ser utilizado em processos de adsorção para tratamento de efluentes líquidos do próprio setor têxtil.

O presente trabalho estudou a utilização de resíduos têxteis nas reações de carbonização hidrotérmica a fim de se obter um material sólido rico em carbono que pudesse ser empregado para remover compostos poluentes de efluentes líquidos por adsorção.

Para atingir este objetivo geral, diversos objetivos específicos foram delineados, tais como:

- Produzir hidrocarvão pelo método de carbonização hidrotérmica de resíduos têxteis;
- Efetuar testes de hidrocarbonização com os parâmetros de temperatura 220 °C e razão resíduo/água 3g/80mL, sendo fixados e variando o tempo de reação da CHT;
- Caracterizar física e quimicamente os hidrocarvões por meio das técnicas como, ponto de carga zero, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV com EDS), espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR) e difração de raio X (DRX);
- Estudar o potencial do hidrocarvão no processo de adsorção de azul de metileno, por meio de dados cinéticos e de equilíbrio.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA

A indústria têxtil tem quase 200 anos no país. O faturamento da cadeia têxtil e de confecções em 2018 alcançou R\$ 152,0 bilhões. Houve uma produção média de confecções de 6,7 bilhões de peças, entre elas vestuários, meias, acessórios, cama, mesa e banho e a produção média têxtil de 1,84 milhão de toneladas. Além disso, representa o 2º setor com maior índice de empregabilidade, com 1,5 milhões de empregos diretos e 8 milhões de indiretos sendo que 75% é de mão de obra feminina (ABIT, 2018).

O estado do Paraná é o quarto maior gerador de empregos no setor têxtil, ficando atrás apenas de São Paulo, Santa Catarina e Minas Gerais (ABIT, 2018). O estado também é o quarto maior exportador de produtos têxteis no país. Algumas microrregiões concentram maior parte do montante de empregos do setor têxtil no Paraná, sendo elas: Apucarana, Maringá, Umuarama, Curitiba, Cianorte, Londrina e Toledo. Os municípios de Londrina, Apucarana, Maringá e Cianorte formam o “corredor da moda”, pois nesses municípios o segmento mais forte é o de confecções (OLIVEIRA; LIMA, 2017).

O processo produtivo da indústria têxtil pode ser dividido basicamente em 5 etapas. Como pode ser observado na Figura 1. A primeira etapa é denominada fiação, em que a partir de fibras naturais ou manufaturadas (sintéticas ou artificiais) são obtidos os fios. Após a primeira etapa o fio é enviado para o beneficiamento que envolve processos como o tingimento, engomagem, retorção e tratamentos especiais ou diretamente para tecelagens e malharias.

A tecelagem e/ou a malharia são etapas de elaboração dos tecidos a partir dos requisitos dos clientes. Já na etapa de enobrecimento é realizada a preparação, tingimento, estamparia e acabamento dos tecidos, malhas ou artigos confeccionados. Enquanto que no setor de confecções são cortadas, costuradas e acrescentados acessórios como botões, por exemplo, às peças (BASTIAN et al., 2009; NIEBISCH et al., 2014).

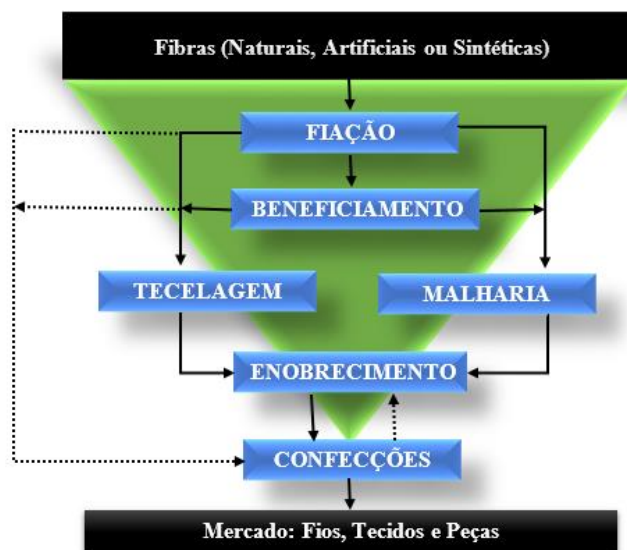


Figura 1 - Representação do Processo Produtivo Têxtil. Fonte: Adaptado de SINDTÊXTIL (2015)

2.2 FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis são elementos filiformes caracterizados pela flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo aptas para aplicações têxteis (ARAÚJO; CASTRO, 1984a).

Elas são normalmente divididas em duas classes principais, de fibras naturais e químicas. Todas as fibras provenientes de fontes naturais (animais, plantas, etc) e que não necessitam de transformação ou reformação, são classificadas como fibras naturais. As fibras químicas são fibras em que as unidades químicas básicas foram formadas pela síntese química, seguido por formação de fibras ou os polímeros de fontes naturais foram dissolvidos e regenerados após a passagem por uma fieira para formar fibras. Essas fibras feitas por síntese química são muitas vezes chamadas de fibras sintéticas (NEEDLES, 1986).

A classificação das fibras têxteis pode ser vista nas Figuras 2 e 3 que apresentam a classificação geral das fibras têxteis e a classificação das fibras naturais e químicas, respectivamente.

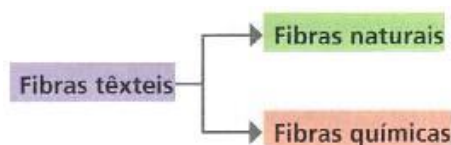


Figura 2 - Classificação geral das fibras têxteis. Fonte: Salem (2010, p. 29).

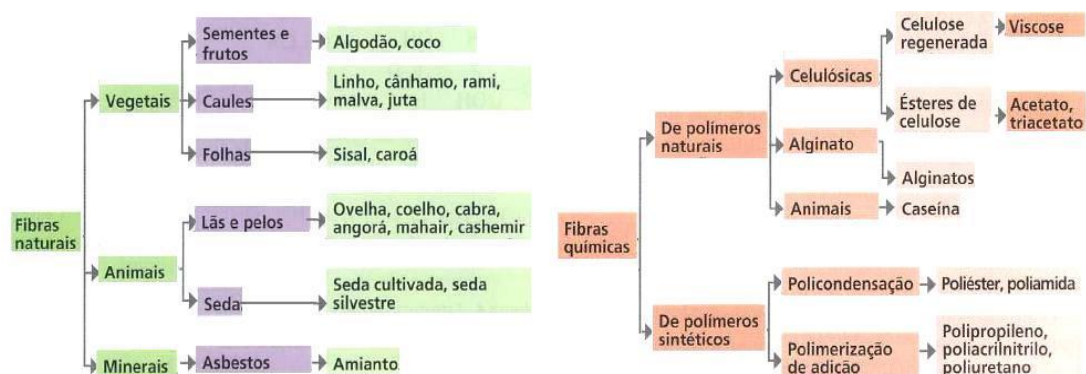


Figura 3 - Classificação das fibras naturais e químicas. Fonte: Salem (2010, p.29).

2.2.1 Fibras de elastano

Conforme Fournè (1999) o poliuretano foi sintetizado em 1937, mas apenas em 1958 lycra e Vyrene são introduzidas no mercado. Fibra química do grupo das sintéticas, conhecida também pela sigla PUE ou Spandex ou ainda elastano, produzida a partir da polimerização do monômero etano (-NHCO₂-) concebida pela Dupont, sob o nome comercial lycra, como é mais conhecida no mercado, apesar de existirem inúmeros outros fabricantes atualmente.

As fibras de elastano não são usadas isoladamente. Sua utilização industrial se dá sempre em conjunto com outras fibras, como a poliamida em maiôs e meia, e o algodão em malharia ou tecelagem plana.

Suas principais propriedades são o altíssimo grau de alongamento e recuperação do comprimento inicial quando cessada ação de tensionamento. Recupera 100% quando alongado em torno de 200% e a recuperação é de cerca de 97% quando alongado em 400% ou mais (FOURNÈ, 1999). Na qual conferem elasticidade aos tecidos convencionais (de malha ou tecidos planos), o que permite confeccionar peças de vestuário que aderem ao corpo, acompanhando as formas e movimentos.

2.2.2 Fibras de algodão

Entre as fibras naturais, as celulósicas estão dentre as mais importantes. Estas são compostas majoritariamente por celulose, podendo ter ainda pequena porcentagem de lignina. O termo “fibras celulósicas” também pode ser usado para se referir a fibras vegetais que foram tratadas, tendo como produto final um material com alto teor de celulose (FROLLINI, 2000).

O algodão é uma fibra natural composta por celulose, denominada botanicamente pelo gênero *Gossypium* (ARAÚJO; CASTRO, 1984a), esta fibra constitui uma das principais fibras têxteis de produção, com comercialização e uso em larga escala mundial.

Como citado anteriormente a fibra de algodão consiste de celulose praticamente pura e pode ser descrita quimicamente como poli (1,4-β-D-anidroglicopirranose). A celulose é um carboidrato com fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é alguns milhares (WANG et al., 2016). A estrutura molecular da celulose está ilustrada na Figura 4.

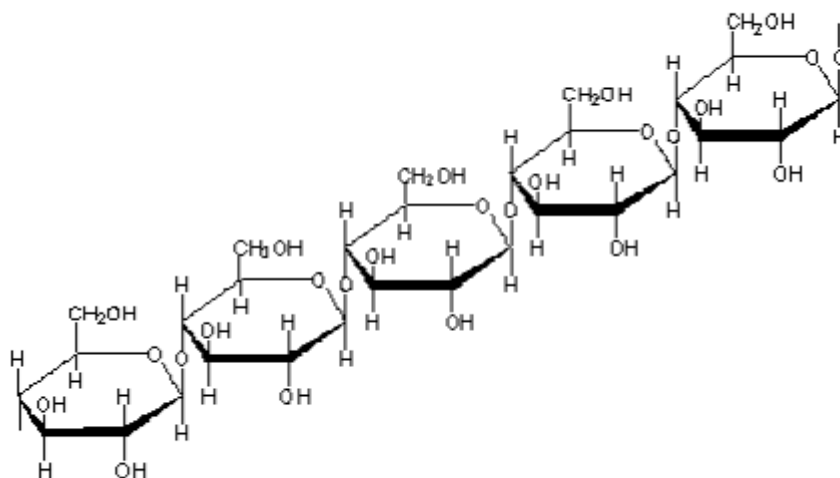


Figura 4 - Estrutura molecular da celulose. Fonte: WANG et al., (2016, p 26).

A regularidade da cadeia da celulose e a grande quantidade de ligações entre o hidrogênio e os grupos hidroxilas das cadeias adjacentes fazem com que a celulose seja um material cristalino, insolúvel e infusível (FROLLINI, 2000).

O algodão, além de ser constituído majoritariamente por celulose, contém outros componentes derivados da sua origem vegetal, nomeadamente celulose (85,5%), óleo e cera

(0,5%), proteínas, pectoses e pigmentos (5,0%), substância mineral (1,0%) e umidade (8,0%) (GUILLEN et al., 1987).

Como se pode ver o algodão cru contém em sua composição além da celulose, os constituintes comuns da célula vegetal, tais como pectoses, proteínas, óleo, cera, pigmentos naturais etc. Possui uma grande concentração de oxigênio, consequência da presença dos grupos de álcool e ácido carboxílico relativos principalmente à celulose e hemicelulose (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

As usinas de beneficiamento fornecem às indústrias têxteis o algodão em pluma, em fardos prensados pesando ao redor de 200 kg. O processamento desse algodão, até a obtenção de tecidos acabados, compreende quatro etapas principais: a fiação, a tecelagem ou malharia, o alvejamento e/ou tingimento e o acabamento.

A fibra de algodão pode ser utilizada de várias formas, dependendo da aplicação desejada, em contraste com outras fibras têxteis.

As principais estão listadas a seguir (MENEGUCCI; MARTELI, 2015):

- Fios – em linhas de costura e de bordar, fabricação de cordas, barbantes, confecção de ataduras, etc.
- Tecidos – tricoline, organdi, cretone, cetim, filó, morim, riscado, atoalhado, cambraia, toalha, brim, lonita, voil, flanela, algodãozinho, talagarça, etc.
- Malharia – em camisas, camisetas, cuecas, pijamas, vestido de malha, etc.

O algodão confere aos tecidos características notáveis de maciez, baixa densidade, beleza, frescor, dificilmente imitáveis pelos fios sintéticos. A fim de agregar mais valor ao produto estes tecidos e/ou malhas passam também pelo processo de beneficiamento, podendo ser: purga, alvejamento, tingimento, estamparia, lavanderia etc. Diante disto cabe destacar alguns tipos de preparação/acabamentos que estes produtos podem passar.

2.3 BENEFICIAMENTO TÊXTIL

Os produtos dos processos de fiação, tecelagem e malharia necessitam ser submetidas a um conjunto de processos, pelo uso a que se destinam.

No beneficiamento têxtil tem-se etapas de beneficiamento primário, secundário e terciário. O foco deste trabalho será sobre alguns processos do beneficiamento primário e secundário realizados em tecidos e/ou malhas de algodão e que geram uma grande quantidade de águas residuais.

O beneficiamento primário também chamado preparação ou tratamento prévio, é a etapa de limpeza do tecido de malha, onde podem ser realizados procedimentos mais brandos ou mais severos, conforme o beneficiamento secundário a ser aplicado. São eles, em ordem crescente de limpeza: purga, pré-alveamento e alveamento. Para a fibra de algodão existe uma série de procedimentos que podem ser realizados a fim de extrair o conteúdo não celulósico e preparar o fio ou tecido para receber corantes.

A purga consiste na remoção do conteúdo não celulósico, principalmente das ceras, gorduras, açúcares e cinzas sem branqueamento do tecido. Produz uma cor de fundo no tecido adequada ao tingimento de cores médias e/ou escuras.

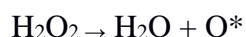
É um tratamento com solução alcalina a uma temperatura próxima da ebulição. Nessas condições, dá-se a hidrólise das gorduras e ceras facilitando a sua remoção. Como resultado de uma boa purga obtém-se um algodão hidrófilo e eliminação de parte das impurezas não fibrosas do substrato.

O pré-alveamento e o alveamento são processos que, além de removerem os contaminantes mencionados na purga, utilizam um oxidante para branquear o tecido. A fim de preparar o substrato têxtil para os tratamentos subseqüentes, como tingimento ou estamparia, essa operação é necessária se o tecido acabado for branco ou tinto em cores claras (KARMAKAR,1999).

Dentre os produtos químicos utilizados na etapa de alveamento estão: hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, ácidos surfactantes, silicato de sódio, fosfato de sódio, entre outros. Esses produtos são utilizados para conseguir uniformidade nas propriedades do tecido e grau de alvura, preparando-o para o tingimento (KARMAKAR,1999).

Então o alveamento pode ser realizado por redução (utilizando o hidrossulfito de sódio) ou por oxidação (utilizando o peróxido de hidrogênio). O alveamento por redução não é muito empregado, pois os substratos alvejados por este processo tendem ao amarelamento na estocagem, na qual o mais empregado é o alveamento com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), é um alveamento com bastante brilho e de fácil aplicação.

A decomposição de peróxido de hidrogênio libera oxigênio ativo, conforme a reação:



O oxigênio ativo reage com os pigmentos naturais do algodão, oxidando-os e destruindo a sua coloração.

Ao final da etapa do alvejamento o tecido está pronto para receber o beneficiamento secundário, a saber, tingimento ou estampagem.

O tingimento é um dos processos do beneficiamento secundário, que possui uma série de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (GUARATINI; ZANONI, 2000).

No tingimento, os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra, havendo interações físico-químicas entre corante e fibra (SALEM, 2010). A Figura 5 apresenta o princípio do processo de tingimento.

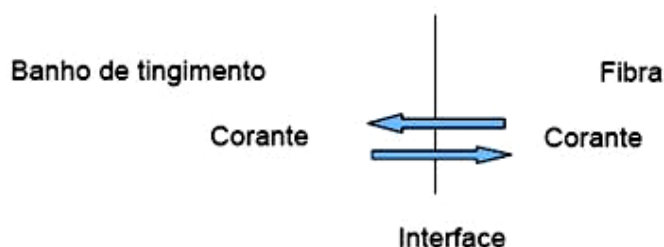


Figura 5 - Princípio do processo de tingimento. Fonte: Perkins (1996).

Segundo Perkins (1996), este modelo descreve o tingimento como um processo de transferência de massa, sendo aplicável a todos os tipos de sistemas de tingimento (contínuo ou por esgotamento, algodão ou fibras sintéticas, fios ou tecidos e peças prontas). Dependendo da afinidade da molécula de corante para a fibra, a quantidade de corante necessária para uma intensidade de cor irá variar. O grau de fixação de corantes pode ser calculado pela concentração de corante no banho antes e após o tingimento.

O corante não fixado é de crescente interesse por duas razões: em primeiro lugar, esse percentual de corante não está disponível para o processo de coloração, enquanto aumenta os custos e, por outro, o corante está presente nas águas residuárias e tem de ser removido de modo a evitar efluentes coloridos e cumprir os limites legais para lançamento de efluentes têxteis (BECHTOLD; MUSSAK, 2009). Na qual se faz necessário conhecer, as principais classes de corantes utilizadas e seus efeitos tóxicos nos efluentes.

2.3.1 Corantes e seus efeitos tóxicos nos efluentes

Os corantes são alguns dos principais componentes das águas residuais industrial, principalmente no setor têxtil.

Devido aos efeitos deletérios causados, seja pelo escurecimento da água seja pela própria contaminação com moléculas que não fazem parte do ecossistema, a remoção de corantes de efluente é um dos requisitos mais difíceis no tratamento. (MITROPOULOS, 2017).

Têm-se utilizado vários métodos de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente (KHUMALO et al., 2019; NADU; INVESTMENT, 2017; RAJORIYA et al., 2017). Em geral, os processos de tratamento dos efluentes nas indústrias têxteis estão fundamentados na operação de sistemas de tratamento biológico, via sistemas de lodo ativado, seguidos de tratamentos físico-químicos de precipitação/coagulação (VANDEVIVERE et al., 1998), dentre os quais destaca-se o oxidativo, filtração por membranas (nanofiltração, osmose reversa), troca iônica e adsorção.

Os tratamentos biológicos envolvem alto custo operacional e digestão aeróbica. Para a degradação, por exemplo, os processos fotocatalíticos têm mostrado considerável sucesso na remoção de corantes orgânicos a partir de águas residuais, porém, esses processos podem gerar compostos intermediários que tornam o efluente mais tóxico (VANDEVIVERE et al., 1998).

O processo de coagulação juntamente com separação por flotação ou sedimentação torna-se bastante eficiente, porém, produz grande quantidade de lodo, levando a altos custos de eliminação (KUNZ, 2002).

Dependendo do trocador iônico, o processo de troca iônica não tem perda de adsorvente na regeneração, entretanto, não pode acomodar ampla gama de corantes e apresenta um alto custo. O processo de separação por membranas também é eficaz na remoção de corantes (KUNZ, 2002). No entanto, devido ao alto investimento, que é necessário para esse tipo de tratamento, e os problemas de “*fouling*” da membrana, sua aplicação é restrita. Assim, até mesmo os métodos biológicos convencionais não são eficazes para o tratamento dos corantes nas águas residuais (SHARMA, 2011).

Por outro lado, a técnica de adsorção utilizando carvão ativado e hidrocarvões sem ativação apresentam uma grande eficiência em relação aos demais processos citados, (GUILHERME et al., 2018; KUPFER et al., 2018; LIU; MA; CHEN, 2018; RONIX et al., 2017; SALIMI et al., 2017).

Para Qadeer (2007), o processo de adsorção é um dos que apresenta melhor custo benefício, uma vez que tem como característica uma grande eficiência no processo.

É de suma importância também conhecer esses contaminantes. Para que sejam considerados aptos para um tingimento, os corantes têxteis devem possuir propriedades como: intensidade de cor, solidez, solubilidade em água, capacidade de ser adsorvido e retido pela fibra, etc (SALEM, 2010; BROADBENT, 2001).

Os corantes podem ser de origem natural ou sintética e sua classificação pode ser dada de diversas maneiras, incluindo a cor, sua utilização, nome comercial, constituição química e base de aplicação (NEEDLES, 1986; VANKAR; SHANKER; VERMA, 2007). Segundo Salem (2010) os corantes são classificáveis por sua aplicação e sua estrutura química, na qual neste caso, eles são subdivididos conforme o grupo químico principal. Por exemplo: nitrofenol, nitrosfenol, azo, trifenilmetano, antroquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina, triazina etc. Os principais grupos de corantes são mostrados a seguir (SALEM, 2010).

- **Corantes reativos** - são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e, também, com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém, os principais contêm o grupamento azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazina e/ou vinilsulfona como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente pela substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (ELVERS et al., 1993). Os corantes reativos se ligam às fibras celulósicas e proteicas. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera por ligações de maior intensidade.

- **Corantes diretos** - este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose etc.) por meio de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída, principalmente, por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos;

- **Corantes ácidos** - o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm importância fundamental no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato etc.) se liga à fibra por meio de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes possuem em sua estrutura química grupos azo, antraquinona e trifenilmetano, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação;

- **Corantes de enxofre** - é uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn-), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio, são aplicados após pré redução em banho de ditonito de sódio, que lhes confere a forma solúvel, sendo reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados, principalmente, na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preta, verde oliva, azul marinho, marrom, em que apresenta boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos;

- **Corantes dispersos** – constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de poliéster e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno e influencia diretamente o processo e a qualidade do tingimento. Usualmente o processo de tingimento ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tingimentos de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon e poliéster.

- **Corantes catiônicos** – os corantes catiônicos, também chamados básicos modificados, foram desenvolvidos quando da introdução das fibras acrílicas e são especialmente adaptadas às exigências dessas fibras. Os corantes catiônicos, como o próprio nome diz, apresentam cargas positivas. São corantes de baixa solubilidade em água, em que ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência, exceto em fibras naturais, e apresentam uma ampla cartela de cores.

2.3.2 Azul de metileno

Os corantes, pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos, muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química, alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Por esse motivo, a nomenclatura química usual raramente é usada, preferindo-se utilizar os nomes comerciais (ABIQUIM, 2019).

Neste estudo foi utilizado o corante azul de metileno como adsorvato. É um corante orgânico de caráter alcalino, pertence à classe das fenotiazinas, aromático, heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água ou álcool, produz solução azul, inodoro (LIMA et al., 2007).

O azul de metileno é um corante frequentemente investigado devido a sua forte adsorção em sólidos, servindo como um composto modelo para estudos de adsorção de contaminantes orgânicos em soluções aquosas (CAZETTA et al., 2011; PEZOTI JR. et al., 2014;).

Tem a forma estrutural como mostrado na Figura 6, massa molecular $319,85 \text{ g. mol}^{-1}$, com tamanho de molécula de $14,3 \text{ \AA}$ de largura, $6,1 \text{ \AA}$ de profundidade e 4 \AA de espessura, diâmetro molecular $0,8 \text{ nm}$ (PELEKANI; SNOEYINK, 2010).



Figura 6 - Forma estrutural corante azul de metileno. Fonte: MOUNI et al., (2018, p.39).

Corantes alcalinos são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução. Por isso, frequentemente refere-se a eles como corantes catiônicos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Suas aplicações incluem, utilização como indicador redox, em tinturas temporárias de cabelo, tingimento de madeira, no tingimento têxtil, na medicina entre outros (MOUNI et al., 2018; NOVAIS et al., 2018).

O aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico; além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água (FISPQ, 2019). Desta forma, faz-se necessário o desenvolvimento de um método eficiente e economicamente viável para a remoção deste contaminante.

2.4 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

A demanda global por produtos têxteis está aumentando continuamente, uma tendência que provavelmente continuará devido ao crescimento populacional e ao desenvolvimento econômico (SANDIN; PETERS, 2018). Enquanto isso, a indústria têxtil está enfrentando enormes desafios ambientais e de recursos. Segundo Randviir et al., (2019) a indústria da moda é considerada a segunda maior poluidora do mundo, com os impactos ambientais da indústria sendo agravados pelo chamado mercado “*fast fashion*”.

As indústrias têxteis apresentam-se como grandes geradoras de diferentes resíduos sólidos, e também responsáveis pela geração de efluentes durante todo processo fabril têxtil. Dados recentes apontam que a quantidade de água consumida durante todo processo é próxima de 3.000 m³ por dia, e esse elevado volume de efluente gerado possui contaminantes complexos, quimicamente resistentes e altamente persistentes aos processos de biodegradação (MITROPOULOS, 2017). O setor de tingimento apresenta um grave problema ambiental a ser enfrentado, uma vez que os efluentes gerados apresentam uma forte coloração por causa dos corantes que não se fixaram adequadamente às fibras (COOPER, 1993). Durante a etapa de lavagem são perdidos aproximadamente 10 a 20% dos corantes empregados (KARCI, 2014; LEDAKOWICZ et al., 2001; GUARATINI ; ZANONI, 2000). Na qual vem a importância de estudos que explorem tipos de tratamentos que sejam eficazes na remoção destes resíduos têxteis.

Além da geração de águas residuais, também são gerados resíduos sólidos como: fibras celulósicas e em menor escala proteicas e sintéticas, na forma de “*tops*”, fios, tecidos ou malhas. E não apenas tecidos, mas também os aviamentos podem gerar um impacto ecológico significativo. Além destes, também são comuns, fitas metálicas, metais, embalagens, colas, óleos, sucata ferrosa (QUEIROZ et al., 2016; FLETCHER; GROSE, 2011; AVELAR, 2012)

Segundo Randviir et al., (2019), o Reino Unido produz 27,3 milhões de toneladas de resíduos domésticos por ano, dos quais 819.000 toneladas, 3% são resíduos têxteis.

A quantidade de resíduos sólidos gerados pelo setor têxtil conduziu a elaboração da Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos a fim de estabelecer as diretrizes bases para gerenciamento desses resíduos, prevendo a prevenção e a redução de resíduos sólidos e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos é uma lei que procura organizar a forma com que o país lida com o lixo e exigir dos setores públicos e privados transparência no gerenciamento de seus resíduos. Os resíduos sólidos têxteis são classificados segundo a Norma NBR 10.004 como sendo resíduos de classe A, ou seja, não inertes que podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água se não tiverem contato com materiais que possam alterá-los como óleo de máquinas (ABNT, 2004).

O setor de corte de tecidos e/ou malhas das confecções é um dos que mais geram resíduos de tecidos e/ou malha, principalmente quando não há preparo técnico de encaixe e modelagem. Estes tecidos são gerados de fibras têxteis podendo ser de origem tanto natural quanto sintética. Na qual, a maioria dos tecidos e/ou malhas não são construídos a partir de um material, na verdade, a maioria é construída a partir de materiais mistos, por exemplo, elastano e algodão (RANDVIIR et al., 2019).

Dentre os tecidos e/ou malhas obtidos de fibras naturais, os de algodão é o foco do presente estudo, já que possui tempo de decomposição relativamente elevado, entre 10 e 20 anos (MENEGUCCI; MARTELI, 2015).

Segundo o Sindicato da Indústria Têxtil, 2017 no Brasil, a cada dez pedaços de retalhos somente um é reciclado pela fábrica. Em particular as Indústrias de confecção geram retalhos de tecidos que não possuem utilidade para a indústria têxtil e podem ser considerados, portanto, como rejeitos. Somente na Morena Rosa, empresa de confecção de Cianorte-Pr, são gerados aproximadamente 20 toneladas destes resíduos por mês.

É de suma importância que esses resíduos sejam reciclados em novos produtos, como meio de prevenção de danos ambientais, poluição do ar e sobrecarga de terra excessiva.

Felizmente hoje há empresas de reciclagem que transformam resíduos têxteis em novos produtos. Empresas como a Benetex Reciclagem Têxtil Ltda e a Benefios Reciclagem Têxtil Ltda, por exemplo, transformam os resíduos têxteis em fibras regeneradas, formando um novo fio, que em processo de desfibrção, podem ser produzidos em tecidos planos ou de malha (MENEGUCCI; MARTELI, 2015). Mesmo assim, ainda há uma grande

quantidade de resíduos. Uma outra alternativa é a confecção de cobertores, e também de mantas para indústrias automobilísticas. Os resíduos de tecido de poliéster também são utilizados como matéria-prima para concreto (PEÑA-PICHARDO et al., 2018). Quando não regeneradas, as fibras são queimadas promovendo, portanto, o aquecimento global (MENEGUCCI; MARTELI, 2015). Os retalhos podem servir também como matéria-prima para hidrocarvões adsorventes que podem auxiliar no tratamento terciário de efluentes aquosos do próprio setor têxtil, (LIN et al., 2016; RANDVIIR et al., 2019; YUAN et al., 2018).

2.5 CARBONIZAÇÃO

A carbonização é definida como um processo pelo qual resíduos sólidos de alto teor de carbono são formados a partir de material orgânico, geralmente por pirólise em uma atmosfera inerte (LOHRI et al., 2016). Na qual consiste em submeter o resíduo a altas temperaturas (600–900 ° C) com ausência de oxigênio, ocorrendo a ruptura da estrutura molecular original (ROMANO et al., 2012).

Durante este processo de decomposição térmica, a umidade e os volatéis são expelidos, deixando um resíduo sólido (carvão), líquidos (vapores condensáveis) e gases permanentes (LOHRI et al., 2016). Porém, este processo tem inconvenientes como liberação de gases nocivos (CO, CO₂, CH₄, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) e óleos (BEAUMONT; SCHWOB, 1984).

Uma técnica ecoamigável e que vem sendo muito utilizada é a carbonização hidrotérmica (CHT) ou hidrocarbonização. A carbonização hidrotérmica (CHT) é um novo processo de conversão térmica que pode ser um meio viável para tratar resíduos, minimizando a produção de gases de efeito estufa, produzindo um material residual com um valor intrínseco (BERGE et al., 2011). O processo CHT oferece várias vantagens sobre os pré-tratamentos secos térmicos convencionais como a pirólise. Primeiro, é o único processo que permite o uso de resíduos com umidade superior a 60%, o que contorna o gasto de energia em uma fase de secagem. Na qual no processo de pirólise, o teor de água presente na biomassa ou nos resíduos tem efeito negativo sobre o processo, pois requer maior calor de vaporização (NIZAMUDDIN et al., 2017). Em segundo lugar, as temperaturas de trabalho estão entre 150-350 ° C, com baixos requisitos de entrada de energia e, finalmente, a maior parte do carbono é incorporada em hidrocarbonetos, minimizando a produção de gases de efeito estufa, tais como CO₂ e CH₄, e bio-óleos (CORREA et al., 2017b). A CHT,

portanto, aumenta as opções de uso de resíduo como matéria-prima juntamente com a economia global do processo.

Outras vantagens descritas por outros autores, perante a pirólise são: processo ecoamigável devido ao uso somente de água no processo (FALCO et al., 2011), elevada eficiência de carbono em temperaturas baixas (ROMÁN et al., 2012), aumento do tempo de rotatividade do carbono contido na biomassa e/ou resíduo (SEVILLA; FUERTES, 2009) e minimização da quantidade de gases nocivos (SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011). Correa et al., (2019) compararam as duas técnicas de carbonização em diversos materiais de partida. Eles observaram que o rendimento do carvão formado pelo CHT foi superior ao rendimento do carvão obtido pela pirólise, para todos os materiais. Logo esta técnica tem sido sugerida como uma técnica relativamente nova e promissora para tratar resíduos sólidos úmidos e biomassas com alto teor de umidade (LIN et al., 2016).

2.6 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

A carbonização hidrotérmica (CHT) ou hidrocarbonização é considerada uma tecnologia eficaz de conversão termoquímica em que um material (neste caso resíduo sólido) é submetido à ação de temperaturas moderadas em uma suspensão com água sobre pressão (que pode ser fornecida pelo reator ou devido aos gases liberados durante o processo de decomposição), durante um período de tempo (NAKASON; PANYAPINYOPOL; KANOKKANTAPONG, 2018; LIN et al., 2016; CHEN et al., 2018; ZHANG et al., 2014; RANDVIIR et al., 2019).

A primeira pesquisa que surgiu sobre a carbonização hidrotérmica foi em 1913 com Bergius e Specht. Os autores descreveram a transformação da celulose em um material semelhante ao carvão (TITIRICI et al., 2007).

Atualmente, a CHT merece uma grande atenção devido às suas diversas vantagens, como por exemplo, pode ser operada em temperatura amena (160-270 °C), quando comparada com outras tecnologias de conversão termoquímica, como a pirólise (NAKASON; PANYAPINYOPOL; KANOKKANTAPONG, 2018). Tem como vantagem ainda em converter resíduos úmidos em hidrocarvão enquanto que o carvão obtido por pirólise necessita de uma etapa de secagem com grande consumo de energia (TITIRICI et al., 2012).

Uma série de reações ocorrem durante a decomposição dos resíduos na CHT, incluindo hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização por condensação e

aromatização (NAKASON; PANYAPINYOPOL; KANOKKANTAPONG, 2018), e que dão origem aos produtos finais, o hidrocarvão (sólido rico em carbono), uma fase líquida e uma pequena quantidade de gás com baixo teor de carbono (FUNKE; ZIEGLER, 2010; LIBRA et al., 2011; GALLIFUOCO et al., 2017).

A CHT é realizada em temperaturas relativamente baixas (180- 400 °C) sob pressões autógenas, por diferentes tempos, que dependem da matéria-prima inicial (LIN et al., 2016). As características físico-químicas do hidrocarvão dependem, da matéria-prima, e dos parâmetros de operação da reação (temperatura, tempo de reação e razão resíduo/água) além de pH do meio aquoso e presença de catalisadores (KAMBO; DUTTA, 2015). Neste estudo iremos fixar a temperatura e a razão resíduo/água e investigar o tempo de carbonização.

Alguns autores como (LIN et al., 2016) utilizaram em seu estudo um tempo de reação de 30 a 90 min para a produção de hidrocarvão de resíduos têxteis, (KUPFER et al., 2018) para produzir um hidrocarvão de casca de noz utilizou em seu trabalho um tempo de 48 horas de CHT, já (LIU; MA; CHEN, 2018) utilizou um tempo de 5 horas de CHT para a síntese de hidrocarbões de palha e sabugo de milho.

O rendimento também diminui com o aumento do tempo de CHT (GUILHERME et al., 2018; LIN et al., 2016; LIU; MA; CHEN, 2018; ZHU et al., 2019). Os autores relatam que o prolongamento do tempo de reação não gera um aumento significativo das propriedades térmicas do hidrocarvão e quanto mais complexo o material de partida, maior também deverá ser o tempo de reação (ZHANG et al., 2015; GALLIFUOCO et al., 2017). Do ponto de vista energético, a CHT não segue o padrão da reação de carbonização sob altas temperaturas. A CHT é um processo exotérmico, liberando cerca de um terço da energia necessária para combustão durante toda a desidratação e formação dos carbonos condensados (TITIRICI et al., 2007).

Os produtos resultantes da CHT e a própria técnica têm diversas aplicações tais como suporte de catalisadores, fixação de carbono, eletrodo, armazenamento de gás, células combustíveis de carbono, na liberação controlada de medicamentos (HU et al., 2008), sequestro de CO₂, purificação de água (FALCO; BACCILE; TITIRICI, 2011; NIZAMUDDIN et al., 2017), biomedicina (FALCO et al., 2011), agricultura (FALCO, BACCILE e TITIRICI, 2011), adsorção (HU et al., 2008; FALCO et al., 2011; NIZAMUDDIN et al., 2017) dentre outros.

Normalmente, a biomassa usada no estudo do processo de CHT inclui matéria bruta de plantas, que são obtidas diretamente de resíduos agrícolas, madeira e cultivo de herbáceas (HU et al., 2008). Na qual materiais que possuem maior quantidade de celulose e

hemicelulose em sua estrutura obtiveram menor quantidade de hidrocarvão formado quando comparado com as biomassas que contêm maior quantidade de lignina (CARVALHO et al., 2015; LANE et al., 2017; NIZAMUDDIN et al., 2017). Isto está associado à maior dificuldade do rompimento da lignina durante a CHT (VOLPE; GOLDFARB; FIORI, 2018).

Em muitos trabalhos foi observada a formação de carbonáceos de estruturas de microesferas (TITIRICI et al., 2007; SEVILLA e FUERTES, 2009; LIANG, ZENG e QI, 2010; SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011; ROMÁN et al., 2012; TITIRICI et al., 2012), que é resultante da síntese controlada em temperatura baixa (WANG et al., 2001; WANG et al., 2002; SUN; LI, 2004; TITIRICI et al., 2007; TITIRICI et al., 2012). As microesferas são derivadas da celulose presente na biomassa e está associada a vários tipos de grupos funcionais como carbonila, hidroxila, carboxila, éster, quinona, entre outras (SEVILLA, MACIÁ-AGULLÓ e FUERTES, 2011). Sevilla e Fuertes (2009) estudaram a hidrocarbonização de celulose em diferentes temperaturas. Os produtos tratados em 210 °C exibem uma morfologia irregular semelhante a celulose pura. No entanto, os produtos tratados a 220 °C consistem em principalmente de agregados de microesferas com diâmetro entre 2- 10 µm. Desta forma, a melhor temperatura da CHT da celulose é de 220 °C, valor este superior ao usado para glicose, sacarose ou amido.

No que diz respeito aos mecanismos de reação da CHT são considerados complexos e ainda não estão totalmente esclarecidos. Sevilla; Maciá-Aguiló; Fuerte, (2011) descrevem a sequência do mecanismos como: (I) hidrólise das frações celulósicas; (II) desidratação e fragmentação em produtos solúveis dos monômeros que entram por meio do processo de hidrólise; (III) polimerização ou condensação dos produtos solúveis; (IV) aromatização dos polímeros; (V) aparecimento de uma breve explosão do núcleo; (VI) crescimento dos núcleos que são formados por difusão e de ligações de espécies da solução para superfície dos núcleos. Algumas etapas como condensação, polimerização e aromatização acontecem em série e paralelo, podendo se sobrepor (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

2.6.1 Parâmetros reacionais

As propriedades físico-químicas dos hidrocarvões dependem dos parâmetros reacionais. Logo se faz necessário um mapeamento das características físico-químicas dos hidrocarvões obtidos a partir de quaisquer precursores, sempre que os parâmetros reacionais sejam alterados. Neste contexto, Fakkaw et al. (2015) estudaram o hidrocarvão gerado pela

CHT de lodo fecal e determinaram que as condições ótimas para a carbonização ocorreram em 215 °C e tempo de carbonização de 100 min.

Zhao et al. (2010) obtiveram um material carbonáceo dopado com nitrogênio via CHT de quitosana e D (+) glucosamina. Estes autores mostraram que a temperatura necessária para a carbonização dessa biomassa foi de 180 °C.

A temperatura também altera as propriedades do solvente utilizado como, por exemplo, a viscosidade. Além disso, o aumento da temperatura de reação permite uma penetração mais fácil e rápida do solvente nos poros da biomassa/resíduo, o que, consequentemente, acelera a decomposição (LIBRA et al., 2011; ZHU et al., 2015).

Falco et al. (2011a) obtiveram hidrocarvões a partir da CHT da celulose, glicose e lignocelulose. Relataram que independente do precursor, maiores temperaturas promoveram menores rendimentos e maiores teores de carbono fixo. Expuseram ainda que a temperatura, mesmo em condições de processamento moderadas, atua como um parâmetro eficaz na conversão de biomassa, além de permitir um ajuste tanto da natureza química quanto na morfologia do material carbonáceo gerado. Lu et al. (2013) produziram hidrocarvão a partir da CHT da celulose e avaliaram os parâmetros reacionais, tempo de carbonização e temperatura de reação nas propriedades químicas do material formado. Mostraram que o aumento da temperatura pode diminuir a fixação do carbono, pois aumenta a quantidade de CO₂ e CH₄ liberada no processo. Resultado semelhante foi obtido por Gao et al. (2012) para CHT de celulose variando os tempos de reação (5 min a 2 horas) e temperatura de reação (200 – 400 °C). Os autores avaliaram o comportamento das fases líquidas e gasosa dos produtos de carbonização em função dos parâmetros de preparação e observaram o comportamento discutido anteriormente para a formação do hidrocarvão com o aumento da temperatura.

Reza et al. (2014) estudaram os efeitos da temperatura e do tempo de reação nos produtos de CHT de biomassas (celulose microcristalina, palha de trigo e biomassa lenhosa (álamo)). Relataram que a mudança composicional do hidrocarvão obtido pela CHT de celulose a 200 °C, não é significativa em comparação ao precursor. Por outro lado, para a reação realizada a 230 °C e em tempos de carbonização superiores a 2 horas, o grau de desidratação foi intensificado, ou seja, aumenta o teor de carbono e diminui o teor de oxigênio. Com base nos trabalhos citados, observa-se que o controle do tempo de carbonização e da temperatura durante a conversão de resíduo/biomassa é fundamental para regulação da velocidade global da reação.

A presença de ácidos no meio reacional gera um impacto significativo nas propriedades físico-químicas dos materiais obtidos, como também na velocidade/severidade da reação. O tipo de ácido utilizado desempenha um papel crucial.

Pequenas quantidades de ácidos fortes, por exemplo, geralmente catalisa a desidratação. Deve-se notar também, que valores extremos de pH tende a resultar em razões atômicas H/C mais elevadas no hidrocarvão. Efeitos das condições ácidas ou básicas em outras reações, tais como a descarboxilação e polimerização, são em grande parte desconhecidos. Portanto, para a CHT as condições ácidas aumentam a velocidade global e/ou a severidade da reação (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

Reza et al. (2015a) mostraram a influência das condições ácidas (ácido acético) e básicas (KOH) nos produtos de carbonização hidrotérmica da palha de milho e indicaram as mudanças na composição do hidrocarvão, bem como nos componentes químicos da "água-mãe". Verificaram que independente das condições iniciais, a "água-mãe" sempre apresentou pH ácido. A hemicelulose e a celulose foram menos reativas na água em meio reacional básico, mas a lignina seguiu o caminho oposto. O hidrocarvão obtido em meio reacional ácido apresentou maior área superficial, volume e tamanho de poros, porém o oposto ocorreu para uma reação conduzida em meio básico. Além disso, mostraram que o meio reacional básico no processo CHT levou à formação relativamente maior de açúcares, menos derivados furânicos e menos ácidos orgânicos.

Lu et al. (2014) analisaram a influência da qualidade da água e do pH inicial na reação de carbonização hidrotérmica da celulose. Mostraram que as reações realizadas em meio ácido diminuem o rendimento, aumenta o grau de dissolução da celulose, o que alterou a composição do produto de CHT, resultando na elevação do teor de carbono fixo. Entretanto, mostraram que bases fortes possuem influência similar a dos ácidos fortes, ou seja, a modificação do pH inicial diminui o rendimento, além de elevar do teor de carbono fixo e aumentar o grau de dissolução da celulose.

A utilização de catalisadores pode aumentar consideravelmente a velocidade de hidrólise da biomassa/resíduo. Entretanto, a natureza dos catalisadores pode influenciar no mecanismo da reação de carbonização. Em geral, os catalisadores ácidos são os mais eficazes para a hidrólise, enquanto os catalisadores básicos favorecem a formação de óleo (NIZAMUDDIN et al., 2017). Assim, o uso de catalisador pode ser inserido no contexto de design do hidrocarvão ou na aceleração da velocidade global de reação afetando sua severidade ou melhorando o rendimento da conversão em massa hidrocarvão. Karagoz et al. (2005) estudou o efeito de RbOH e CsOH (catalisadores básicos) na CHT da madeira de

pinheiro e observaram que o produto líquido aumentou à medida que o sólido foi reduzido. A difusão do catalisador na biomassa pode facilitar a conversão dos compostos com maior estabilidade térmica como, por exemplo, a lignina e a celulose, diminuindo a temperatura de formação do hidrocarvão durante o processo CHT e afetando o grau de carbonização do produto final (NIZAMUDDIN et al., 2017; XU et al., 2013). Contudo observa-se que no processo de carbonização as propriedades físico-químicas do hidrocarvão são fortemente dependentes da natureza da matéria-prima, da temperatura de reação e do tempo de carbonização. Por esta razão, cada tipo de resíduo/biomassa deve ser tratada como única na carbonização hidrotérmica e na obtenção de condições ótimas.

2.7 ADSORÇÃO

A contaminação da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em grande quantidade, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos (GEANKOPLIS, 1993). A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas.

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinada substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser física ou química, dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas do adsorvente e adsorvato (CIOLA, 1981).

A adsorção física ou fisissorção envolve forças não específicas (forças de van der Waals) e devido à magnitude destas forças é um processo reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes e o adsorvato ser reciclado com uma concentração superior à do

efluente antes do tratamento (GEANKOPLIS, 1993). No processo de adsorção podem-se formar camadas moleculares sobrepostas, nas quais a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). A dessorção dos compostos pode ser obtida a mesma temperatura em que foi procedida a adsorção. Por outro lado, o aumento da temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza facilmente a energia necessária para a liberação das moléculas adsorvidas, permitindo a dessorção total (SOMASUNDARAN, 2006). A fisissorção constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. A adsorção química ou quimissorção envolve forças de ligações químicas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Uma das principais características da quimissorção é a liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

Na adsorção química ocorrem interações covalentes entre o sólido adsorvente e o adsorvato, isto é, uma aproximação de elétrons extremamente forte tendendo à troca ou ao compartilhamento de elétrons (GEANKOPLIS, 1993). Desta forma o adsorvato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente, formando uma única camada molecular adsorvida e a força de adsorção diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). É um processo praticamente irreversível devido à alteração da natureza química do adsorvato (GEANKOPLIS, 1993).

2.7.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como a área específica, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema e o pH do meio. A seguir, uma breve explanação sobre a influência de cada fator:

- **Área específica:** a intensidade da adsorção é proporcional à área específica, já que a adsorção é um fenômeno de superfície (DOMINGUES, 2005). Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR et al., 2004);

- **Propriedades do adsorvente:** a natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, já que a capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área específica, porosidade, volume de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (BARROS, 1997; DOMINGUES, 2005);

- **Propriedades do adsorvato:** o tamanho da molécula é sempre importante quando a velocidade de adsorção é dependente do transporte intrapartícula. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, já que um soluto polar terá mais afinidade com o solvente ou com o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005);

- **Temperatura:** em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta principalmente a velocidade específica de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e, ainda, provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ et al., 2004);

- **pH:** afeta a adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. A intensidade deste efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (DOMINGUES, 2005). Um parâmetro conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Para valores de pH inferiores ao (pH_{PCZ}), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao (pH_{PCZ}) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000; APEEL et al., 2003).

2.7.2 Cinética de adsorção

Existem modelos clássicos de cinética e isoterma que são aplicados na adsorção em fase líquida e gasosa. Na cinética existem modelos amplamente utilizados pela literatura: (I) modelo cinético de pseudo-primeira ordem, ou modelo de Lagergren (Equação 1) (LAGERGRENN, 1898); (II) modelo cinético de pseudo-segunda ordem, ou modelo de Ho e McKay (Equação 2) (HO; MCKAY, 1999); (III) modelo de difusão intrapartícula, ou modelo de Weber e Morris (Equação 3) (WEBER; MORRIS, 1963); (IV) modelo de Elovich, ou modelo de Roginsky-Zeldovich (Equação 4) (LOW, 1960). Esses modelos são usados para examinar o mecanismo de controle do processo de adsorção.

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq.1})$$

$$q_t = \frac{t \cdot q_{eq}^2 \cdot k_2}{1 + t \cdot k_2 \cdot q_{eq}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$q_t = k_3 \cdot t^{0,5} + C \quad (\text{Eq. 3})$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (\text{Eq. 4})$$

em que: k_1 ; k_2 ; k_3 são as velocidades específicas de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula respectivamente, q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio e q_t é a quantidade adsorvida no tempo t , o parâmetro C da difusão intrapartícula é a constante do modelo que representa o efeito da camada limite, e o α e β são constantes da equação de Elovich.

Esses modelos cinéticos são usados para examinar o mecanismo de controle do processo de adsorção, como a superfície de adsorção, reação química e/ou mecanismos de difusão (CRINI; BADOT, 2008).

2.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE A CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A cinética de numerosos processos de adsorção de poluentes de corantes têxteis em meio aquoso tem sido investigada nos últimos anos (MITROPOULOS, 2017). A grande maioria dos processos se ajusta ao modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto outros se ajustam aos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Com muita frequência esses modelos se ajustam a dados cinéticos de adsorvatos relacionados ao meio ambiente (RODRIGUES; SILVA, 2016). Os parâmetros dos modelos cinéticos podem ser obtidos por procedimentos de linearização das equações pela análise de regressão linear. Porém, a regressão não-linear fornece uma determinação dos parâmetros mais precisa do que métodos lineares (CRINI; BADOT, 2008). Sugere-se, portanto, sua utilização, sempre que possível.

Na literatura são vários trabalhos que utilizaram esses modelos pseudo reacionais para investigar os mecanismos de reações de adsorção líquida, utilizando carvões produzidos

pelos processos de CHT e/ou pirólise como adsorvente (LIU; MA; CHEN, 2018; RONIX et al., 2017; YUAN et al., 2018) dentre outros.

Kupfer et al., (2018) ajustaram os dados experimentais de cinéticas de adsorção de azul de metileno em hidrocarvões ativados aos modelos de pseudo- primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. O que melhor representou a cinética foi o modelo de pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich. Guilherme et al., (2018) também ajustaram os dados experimentais de cinéticas em adsorção de azul de metileno, obtendo resultados semelhantes ao encontrado por Kupfer et al., (2018) que o melhor ajuste para os modelos foram o de pseudo-segunda ordem e o de Elovich.

2.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

Algumas características, tais como a natureza do sólido (sítios ativos e distribuição de poros) e natureza do adsorvato (dipolos, forma e tamanho molecular) são determinantes no equilíbrio (MASEL, 1996).

Giles et al. (1960) dividiu isotermas de solutos orgânicos em quatro classes principais de acordo com a natureza inicial da curva que descreve a isoterma e as variações de cada classe foram divididas em subgrupos de acordo com a configuração final dessas curvas.

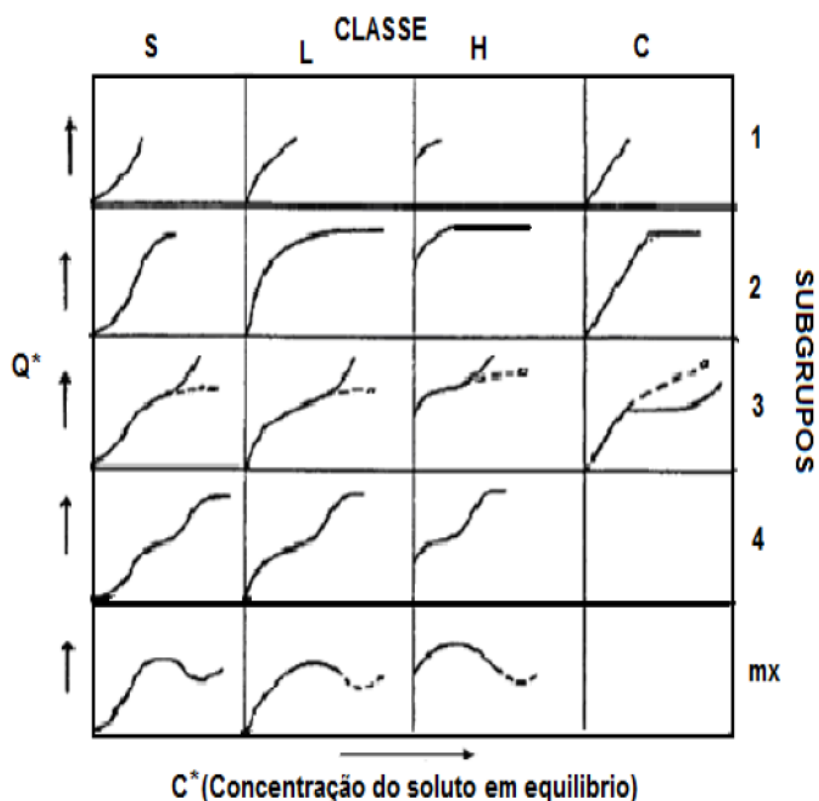


Figura 7- Representação de algumas isotermas de adsorção. Fonte: Giles (1960, p. 3974).

De acordo com a Figura 7 as isotermas podem classificar quatro principais tipos: S e L - Isotermas do tipo Langmuir; H- alta afinidade; C constante de partição.

As isotermas do tipo S aparecem quando três condições são satisfeitas sendo elas:

- A molécula do soluto é mono funcional;
- Existe uma moderada interação causando um empacotamento vertical das moléculas na superfície do sólido;
- Há competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios do adsorvente.

A definição de mono funcional apresentada pelos pesquisadores refere-se a moléculas que sejam razoavelmente hidrofóbicas. As isotermas do tipo L possuem inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios ativos de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

Em suma esse tipo de isoterma aparece quando uma das seguintes condições ocorre:

- As moléculas são adsorvidas em camadas, isto é, a adsorção ocorre horizontalmente;

- Há uma pequena competição da superfície pelo solvente.

As isotermas do tipo H representam um caso especial de L. Neste caso o soluto apresenta alta afinidade e é completamente adsorvido pelo sólido. A parte inicial da isoterma é vertical. Isotermas representadas por curvas do tipo C caracterizam uma partição entre o soluto e o adsorvente. Este tipo de curva é obtido para partição de um soluto e dois solventes imiscíveis. As condições que favorecem o aparecimento deste tipo de curva são:

- Os poros do suporte apresentam moléculas “flexíveis” tendo regiões com diferentes graus de cristalinidade;
- O soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente;
- Devido à alta afinidade do soluto pelo adsorvente ocorre uma penetração mais forte. Isto também é verificado por causa da geometria molecular do adsorvente dentro de sua região cristalina.

Vários modelos de isoterma de adsorção estão disponíveis na literatura. Mas, as mais conhecidas e utilizadas, tanto para gás quanto para líquido, são as isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Sips (SIPS, 1948). São modelos matemáticos frequentemente utilizados para descrever o comportamento de adsorção, sendo, portanto muito aplicado em corantes (ZHOU et al., 2019).

2.9.1 Isoterma de Langmuir

As equações conhecidas propostas por Langmuir (1918) são representantes típicas do grupo de isotermas de dois parâmetros. Eles pertencem as equações isotérmicas mais utilizadas. A isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para representar uma adsorção química, sem sítios distintos de adsorção, de gases e vapores em sólidos. Uma das características da isoterma de Langmuir é presumir a formação de uma monocamada e assumir uma aproximação da quantidade limite de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A probabilidade da molécula se adsorver é proporcional à concentração de adsorvato na fase fluida e o número de sítios de adsorção livres (LANGMUIR, 1918). A equação geral do modelo é dada pela Equação 5, descrita para líquido:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C} \quad (\text{Eq. 5})$$

em que: q_{eq} é a quantidade de íons adsorvido por massa de adsorvente quando o sistema está em equilíbrio; C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução aquosa (quando a adsorção for de gás, no lugar de C_{eq} é utilizado P de pressão); b representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção; q_{max} indica a capacidade máxima de adsorvente.

A isoterma e Langmuir é um modelo teórico que considera adsorção em monocamada e um número finito de sítios ativos. O modelo é restrito às seguintes hipóteses: as moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados; cada sítio pode acomodar apenas uma espécie adsorvida, satisfazendo a regra da monocamada; a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície do adsorvente e não depende de outras espécies em sítios vizinhos. A probabilidade da molécula se adsorver é proporcional à concentração de adsorvato na fase fluida e o número de sítios de adsorção livres (LANGMUIR, 1918).

2.9.1.1 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera um adsorvente com superfície heterogênea, formação de multicamadas pelo soluto e processo de adsorção reversível (FREUNDLICH, 1906). O modelo de Freundlich é dado pela Equação 6:

$$q_{eq} = K \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Eq.6})$$

em que: k e n são constantes e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. Quando $1/n < 1$, a isoterma é favorável à remoção do composto inicialmente em solução (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

O modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente como a isoterma de Langmuir, ou seja, quando C tende ao infinito, q_{eq} vai ao infinito.

Esta isoterma é amplamente utilizada para descrever a adsorção a partir de soluções aquosas, em particular a adsorção em carvão ativado. Tornou-se uma espécie de equação padrão para caracterização de processos de adsorção em tratamento de água, além disso, a

isoterma de Freundlich é frequentemente usada em modelos de previsão para adsorção multissoluta (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

2.9.1.2 *Isoterma de SIPS*

Isotermas de três parâmetros podem ser derivadas da isoterma de Langmuir através da introdução de um expoente, n , como um terceiro parâmetro, análogo ao expoente na isoterma de Freundlich. A isoterma de Langmuir-Freundlich foi desenvolvida por Sips (1948).

Em baixas concentrações de sorbato este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich e, portanto, não obedece direito a Lei de Henry. A forma geral, aplicada à adsorção líquida, é dada pela Equação 7.

$$q_{eq} = \frac{q_{max}(b \cdot C_{eq})^{1/n}}{1 + (b \cdot C_{eq})^{1/n}} \quad (\text{Eq.7})$$

O parâmetro $1/n$ é equivalente ao do modelo de Freundlich, que representa a heterogeneidade do sólido e, no caso de ser igual a 1, o modelo recai sobre a isoterma de Langmuir em sólidos homogêneos.

Diante dos modelos clássicos apresentados na cinética e isoterma de adsorção, é importante destacar que, assim como os carvões ativados, os hidrocarvões ativados ou não ativados também tem seus comportamentos descritos pela literatura. Alguns exemplos atuais, são a adsorção utilizando carvão ativado de resíduos têxteis de poliéster (YUAN et al., 2018), adsorção utilizando hidrocarvão de bitucas de cigarro (GUILHERME et al., 2018), adsorção com hidrocarvão sem ativação de casca de noz (KUPFER et al., 2018), adsorção utilizando hidrocarvão sem ativação de palha de milho (LIU; MA; CHEN, 2018), entre outros.

Ronix et al., (2017) ajustaram os dados experimentais de isotermas de adsorção de corantes de azul de metileno em hidrocarvões sem ativação aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou, indicando que a adsorção desses compostos ocorre em monocamada.

Guilherme et al., (2018) também investigou o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção de corantes azul de metileno em hidrocarvões

ativados de resíduos de bitucas de cigarro, observando que o modelo de Langmuir também foi o que melhor se ajustou.

Independendo do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, tanto da cinética quanto da isoterma, o importante é que, os modelos clássicos que existem na literatura e que são aplicados no carvão ativado também podem ser aplicados aos hidrocarvões.

2.10 HIDROCARVÕES COMO ADSORVENTES DE CORANTES

Devido ao fato de que os dois poluentes básicos existentes em fase líquida são corantes e metais, alguns trabalhos investigaram a remoção de corantes após a síntese de hidrocarvão ativado e sem ativação (GUILHERME et al., 2018; LIU; MA; CHEN, 2018; RONIX et al., 2017) dentre outros.

Parshetti, Chowdhury e Balasubramanian (2014) investigaram a capacidade de adsorção de um hidrocarvão sem ter sido ativado. O hidrocarvão foi produzido com resíduos de alimentos de restaurantes e foi aplicado na adsorção de dois corantes, laranja de acridina e rodamina 6G, tanto em testes cinéticos quanto em isotermas. Avaliaram o pH de 3 até 9 e a temperatura de adsorção de 20 a 40 °C. O hidrocarvão produzido a 20 °C apresentou maior área específica e maior quantidade grupos funcionais na superfície, logo, também teve maior capacidade de adsorção dos dois corantes. A capacidade de remoção do corante também depende do pH, neste caso, a taxa de remoção aumenta com o aumento do pH das soluções dos corantes e alcançou o máximo em cerca de pH 8 (99,01% para o laranja de acridina e 92,54% para o rodamina 6G), isso significa, capacidade de remoção de 60,249 mg.g⁻¹ para o laranja de acridina e 51,056 mg.g⁻¹ para o rodamina 6G. Os dois corantes são catiônicos, e o hidrocarvão possui superfície ligeiramente ácida, logo, quando a solução aquosa está básica, ela cria uma ponte de ligação ente o corante e o hidrocarvão, favorecendo a adsorção.

Salimi et al., (2017) investigou a adsorção do hidrocarvão ativado, produzido com resíduos de canola e aplicado na adsorção do corante de azul de metileno, tanto em testes cinéticos quanto em isotermas, mostrou uma promissora capacidade de remoção do corante de 93,4 mg.g⁻¹. (RONIX et al., 2017) produziu um hidrocarvão sem ativação da casca de café, foi devidamente caracterizado e aplicado em estudos de adsorção também do corante azul de metileno, com uma capacidade máxima de adsorção de 34,85 mg.g⁻¹.

Islam et al., (2017) também obteve hidrocarvão ativado da casca de coco e aplicou na adsorção de corante azul de metileno, com uma ótima capacidade de adsorção de 200,01

mg.g⁻¹. Esses entre outros autores utilizaram hidrocarvões produzidos pelo processo de CHT para adsorção de corantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS DE TECIDOS E MALHAS UTILIZADOS NA HIDROCARBONIZAÇÃO

Os resíduos têxteis foram cedidos pela Indústria de confecção Morena Rosa da cidade de Cianorte – PR. Os resíduos cedidos, gerados no setor de corte da empresa, continham tecidos de brim alvejado de algodão e elastano e malhas purgadas de algodão.

3.2 CORANTE UTILIZADO COMO ADSORVATO

O corante utilizado no experimento é o azul de metileno (marca Vetec®), preparado pela dissolução do corante em água destilada nas concentrações de 10 à 300mg.L⁻¹.

As concentrações de corante foram determinadas usando espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu modelo UV-1800, no comprimento de onda (λ_{max}) de 664 nm (AKROUT; JELLALI; BOUSSELMI, 2015; MIRABOUTALEBI et al., 2017; NOVAIS et al., 2018; PERES et al., 2018).

3.3 PREPARAÇÃO DO HIDROCARVÃO POR CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

O reator utilizado para a hidrocarbonização é apresentado na Figura 8. O reator consiste de uma camada interna de teflon com capacidade interna de 120 mL, e uma camada externa, de aço de inox, de 65mm de diâmetro e 250mm de comprimento.

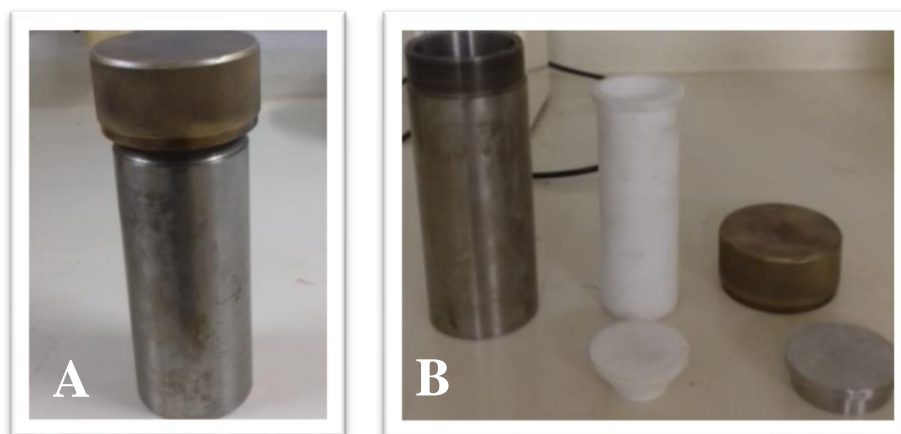


Figura 8 - (a) Parte externa do reator de aço inox com tampa; (b) Parte interna de Teflon® e a externa. Fonte: elaborado pela autora.

Para fins do presente estudo, foi utilizada a razão resíduo/água, de 3,0 g de resíduo têxtil cortados com uma tesoura e 80 mL de água destilada, ($37,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), obtendo-se um volume total (resíduo + água) menor que 70% do volume do reator (CORREA et al., 2017a). Foi avaliado o parâmetro do tempo de reação de CHT (de 6, 8, 10 e 12 horas) com uma temperatura fixa de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (SEVILLA; FUERTES, 2009). Os experimentos foram realizados em quintuplicata, tanto para o tecido de brim alvejado quanto para a malha purgada.

Assim que preparado o reator com o resíduo e água, este foi vedado e levado a estufa, previamente aquecida a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ na qual foi mantida durante o tempo estipulado. Logo que encerrada a CHT, a estufa foi desligada e o reator removido, após resfriado até a temperatura ambiente. O hidrocarvão foi separado por filtração e seco em estufa por 5 horas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Por fim o hidrocarvão foi pesado e denominado com a inicial HC, B ou M conforme a especificação do tecido ou malha (brim ou malha), 220 de acordo com a temperatura utilizada, seguido do tempo de hidrocarbonização a saber 6, 8, 10 e 12 horas. Por exemplo, para o hidrocarvão produzido de resíduo têxtil de brim alvejado $220 \text{ }^\circ\text{C}$ e 12 horas a nomenclatura utilizada foi HCB220-12. Os rendimentos dos hidrocarvões foram calculados da seguinte forma:

$$\text{Rendimento do hidrocarvão (\%)} = \frac{\text{Peso do hidrocarvão}}{\text{Peso da matéria-prima}} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

3.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

A fim de trabalharmos somente com um tipo de resíduo têxtil, tendo em vista que tínhamos dois tipos diferentes de resíduos têxteis, diferenciando-se tanto na sua composição quanto na sua estrutura e tipo de enobrecimento, no início da pesquisa foi realizado ensaios preliminares de adsorção, nos hidrocarvões oriundos tanto dos resíduos de malha quanto dos tecidos de brim.

Desta forma, o hidrocarvão que teve uma maior porcentagem de remoção de azul de metileno, e que logo teria melhores condições no processo adsorativo, foi selecionado para as caracterizações e ensaios de cinética e isoterma.

Os ensaios preliminares foram realizados nos hidrocarvões, HCM220-8, HCM220-12, HCB220-8 e HCB220-12, para investigarmos quais destes hidrocarvões teriam uma maior porcentagem de remoção de azul de metileno em diferentes valores de pH, sendo eles 6, 8 e 10, este ensaio foi realizado em duplicata.

Foi feito uma solução de azul de metileno com concentração de 50mg.L^{-1} , utilizando 10mg de hidrocarvão. O teste foi realizado em um equipamento de tingimento Kimak AT1-SW com rotação de 70 rpm por 24 horas em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). As concentrações remanescentes nas soluções de azul de metileno foram determinadas usando espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu modelo UV-1800, no comprimento de onda (λ_{max}) de 664 nm (AKROUT; JELLALI; BOUSSELMI, 2015; MIRABOUTALEBI et al., 2017; NOVAIS et al., 2018; PERES et al., 2018), com a curva de calibração. A quantidade de azul de metileno removido em (%) foi calculada conforme a Equação 9.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

em que C_0 é a concentração inicial do azul de metileno; C é a concentração de azul de metileno na solução ao fim de cada ensaio; R é a porcentagem remoção de azul de metileno ao final de cada teste.

Na Figura 9 estão apresentadas a capacidade de remoção de azul de metileno, utilizando os hidrocarvões produzidos de resíduos de malha purgada e tecido de brim alvejado, nos tempos de 8 e 12 horas em diferentes valores de pH da solução.

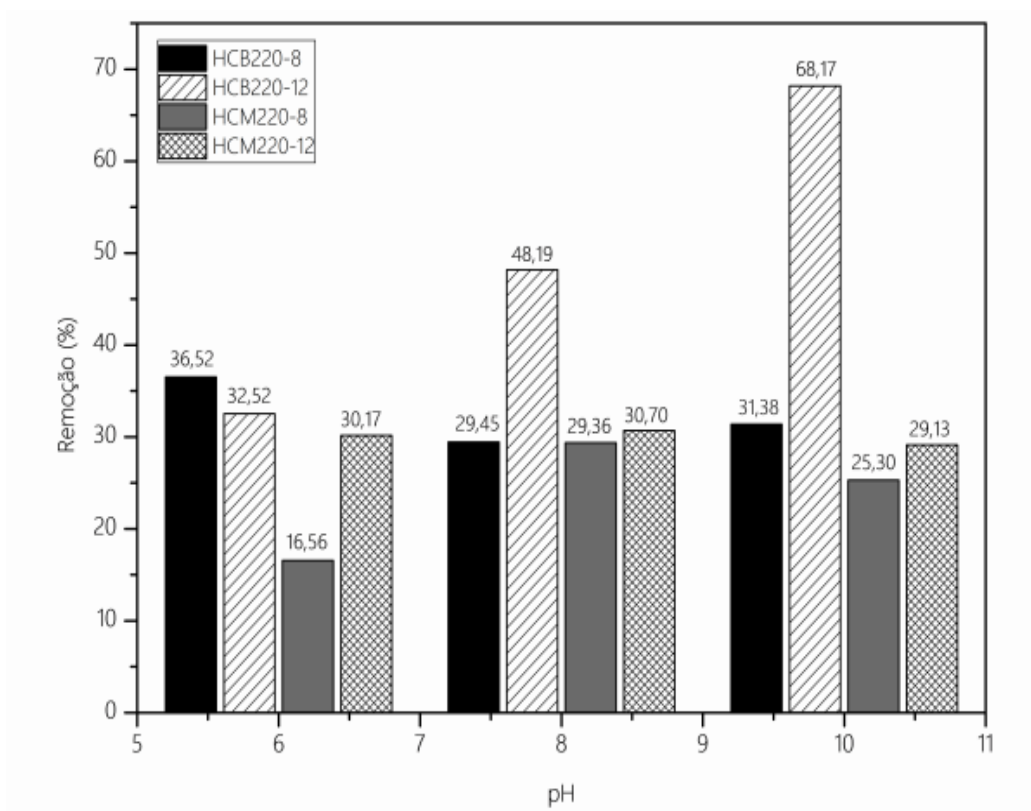


Figura 9 - Remoções de azul de metileno utilizando hidrocarbões de resíduos têxteis. Fonte: elaborado pela autora.

Com a análise pode-se observar que a melhor remoção foi conseguida pelo hidrocarbão do tecido de brim alvejado no tempo de 12 horas, em pH 10. Na qual os hidrocarbões oriundos dos resíduos têxteis de malha purgada foram descartados.

Analisando a figura acima, em todos valores de pH os hidrocarbões oriundos do tecido de brim alvejado, tiveram uma maior porcentagem de remoção do corante, comparado com os hidrocarbões obtidos da malha purgada.

O algodão cru possui em sua estrutura matérias graxas naturais que conferem ao algodão repelência a água (LUCIANE; PACHECO, 2015). Os processos de preparação dos tecidos para o tingimento têm como por objetivo remover essas matérias graxas, conferindo ao tecido maior hidrofiliabilidade. Por outro lado, para que a hidrocarbonização seja eficiente, é necessário garantir que todo resíduo esteja “molhado” (VOLPE; GOLDFARB; FIORI, 2018).

Possivelmente, os tecidos de brim que foram purgados e alvejados, são mais hidrófilos que a malha que foi apenas purgada e, por esta razão, os hidrocarbões obtidos a partir de

tecidos de brim apresentaram um melhor desempenho na remoção do corante azul de metileno.

A partir desta análise preliminar de remoção, escolheu-se então o hidrocarvão HCB220, nos tempos 6, 8, 10 e 12 horas para ser caracterizado e investigado como um possível adsorvente para remoção de azul de metileno da água.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO TÊXTIL QUE GEROU O HIDROCARVÃO SELECIONADO DO ENSAIO PRELIMINAR

Neste resíduo têxtil bruto foi realizado uma análise quantitativa e qualitativa da composição do resíduo têxtil. Tal análise consiste em determinar a composição do material. As análises foram realizadas em parceria com o Instituto de Pesos e Medidas do Estado do Paraná (IPEM-PR) situado em Londrina-Pr. Tais análises estão de acordo com as normas: NBR 13538:1995, NBR 11914:1992, MB 862:1976, juntamente com procedimentos internos da instituição.

Também foi analisado, pela análise de espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR), difração de raio X (DRX), micrografia eletrônica de varredura acoplado com detector de energia dispersiva (MEV-EDS).

3.5.1 Caracterização e Seleção do Hidrocarvão para Adsorção

As caracterizações foram realizadas no hidrocarvão oriundo do ensaio preliminar de adsorção na qual foi selecionado a partir do que teve uma maior porcentagem de remoção do azul de metileno como mencionado anteriormente, tais caracterizações foram realizadas nos hidrocarvões com tempos de CHT de (6, 8, 10 e 12 horas).

As caracterizações das amostras foram realizadas por micrografia eletrônica de varredura acoplado com detector de energia dispersiva (MEV-EDS), espectroscopia na região do infravermelho na modalidade refletância total atenuada (FTIR-ATR), difração de raio X (DRX) em todos os tempos de CHT (6, 8, 10 e 12), também foi obtido o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) na amostra selecionada.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raio X (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para visualizar a morfologia dos hidrocarbões por meio de imagens de alta resolução da superfície dos hidrocarbões. A análise de espectroscopia por energia dispersiva, é utilizada com o intuito de obter, semi-quantitativamente, informações a respeito da composição química do material em regiões específicas da imagem.

Previamente às análises das imagens, as amostras foram metalizadas com ouro. Utilizou-se o equipamento de recobrimento metálico Sputter Coater Emitech modelo K450 e espessura de camada de ouro foi estimada em 200Å.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo Quanta-250, acoplado com energia dispersiva de raio X, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), com aceleração de feixe de 20 kV.

3.5.3 Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A análise quantitativa foi realizada por espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR). Antes da análise, as amostras foram secas a 105 °C durante 4 horas, e foram conservadas em um dessecador na ausência de umidade.

Utilizou-se, para a análise de FTIR-ATR, o equipamento IRTracer-100 com cristal de germânio, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , 45 scans, disponível no Laboratório de Análises de Materiais Têxteis- LAMT da Universidade Estadual de Maringá campus de Goioerê.

3.5.4 Difração de Raio X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Ela também pode ser utilizada para quantificar o tamanho dos cristalitos (L_c) dos materiais carbonosos.

As estruturas cristalinas dos hidrocarbões foram analisadas por difração de raio X (DRX), com aquisição automática de dados, operando a 30 V e 10 mA, com um comprimento de onda de 1,54Å, emitida por um núcleo de cobre, as amostras foram

analisadas em ângulos na faixa de 10-80° (2°), equipamento disponível no departamento de engenharia têxtil da Universidade Estadual de Maringá campus de Goioerê.

3.5.5 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é uma estimativa do valor de pH em que o sólido apresenta carga igual a zero na superfície. O método empregado foi baseado na proposta de Park e Regalbuto (1995), no “experimentos dos 11 pontos”, que consiste em misturar 50 mg do hidrocarvão em 10 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, em 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com solução de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Após 24 horas de equilíbrio, em um equipamento de tingimento ATW-S1, sob agitação de 70 rpm e temperatura de 25 °C, as soluções foram filtradas e o pH foi medido com o auxílio de um pHmetro de bancada. O procedimento foi realizado em duplicata. Por meio de um gráfico de pH final versus pH inicial, em que o pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial.

3.6 ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA NO HIDROCARVÃO SELECIONADO

3.6.1 Avaliação do Melhor pH para Adsorção

O hidrocarvão que obteve maior quantidade de carbono foi utilizado para a adsorção do corante de azul de metileno à temperatura ambiente de 25 °C. Em cada caneca foram adicionados 10 mg do hidrocarvão e 20 mL da solução do corante de azul de metileno (50 mg.L⁻¹) com os respectivos valores de pH, corrigidos com soluções de HCl e NaOH (0, 1 mol.L⁻¹). Foi investigado o efeito do pH na faixa de 2,0 a 10,0. As canecas foram submetidas à agitação de 70 rpm durante 24 horas à 25 °C. O valor de pH que apresentou maior capacidade de adsorção foi utilizado para cinética e isoterma.

A quantidade de azul de metileno adsorvido na cinética e isoterma em mg.g⁻¹ foi calculada conforme a Equação 10.

$$q = \frac{(C_0 - C).V}{M} \quad (\text{Eq. 10})$$

em que C_0 é a concentração inicial do azul de metileno; C é a concentração de azul de metileno na solução ao fim de cada teste; V é o volume de solução utilizada (20 mL); M é a massa seca de hidrocarvão; e q é a quantidade adsorvida ao final de cada teste.

3.6.2 Ensaios de Cinética de Adsorção

O estudo da cinética foi realizado utilizando 50 mg.L⁻¹ de concentração inicial de azul de metileno, no pH determinado pelo ensaio anterior. Foi colocado em contato 10 mg do hidrocarvão com 20 mL da solução em canecas e levado em uma máquina de tingimento AT1-SW em agitação de 70 rpm, com o tempo variando de 5 min a 2 horas em temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, as amostras foram filtradas, a concentração final de corante em solução analisada e a capacidade de adsorção obtida. A partir do ensaio cinético foi determinado o tempo de equilíbrio utilizado para a obtenção das isotermas.

Ao final, os modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais com o auxílio do software *Origin 8.5.1*.

3.6.3 Ensaios de Equilíbrio de Adsorção

A investigação do equilíbrio da adsorção foi realizada utilizando 10 mg de hidrocarvão e 20 mL da solução de azul de metileno, em diferentes concentrações de 10 a 300 mg.L⁻¹, no pH determinado pelo teste de efeito de pH. As canecas foram colocadas em agitação de 70 rpm na máquina de tingimento AT1-SW até o tempo de equilíbrio em temperatura ambiente (25 °C). Por fim, os modelos de isoterma foram ajustados aos dados experimentais com o auxílio do software *Origin 8.5.1*.

Os testes do efeito de pH, cinética e isoterma foram realizados em duplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÕES DO RESÍDUO TÊXTIL DE BRIM ALVEJADO E SEUS HIDROCARVÕES

No resíduo têxtil de brim alvejado foi primeiramente feito uma análise qualitativa e quantitativa de sua composição que está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados da composição do resíduo têxtil bruto.

Composição	Percentagem (%)	Incerteza (%)
Algodão	96,59	1,52
Elastano	3,41	1,52

A partir dos resultados é possível avaliar que a amostra é composta praticamente por algodão. Na Figura 10 são apresentadas as imagens fotográficas dos hidrocarvões, em tempos de CHT de 6, 8, 10 e 12 horas.



Figura 10 - Foto do resíduo têxtil bruto e dos hidrocarvões produzidos relacionados por temperatura e tempo de CHT. Fonte: elaborado pela autora.

Por meio da Figura 10 observa-se que o maior tempo de carbonização altera significativamente a cor do material resultante. Também é nítido que o tempo de 6 horas não foi suficiente para carbonizar por completo o resíduo têxtil bruto, pois visivelmente ainda apresenta um aspecto de tecido. As amostras de 8 e 10 horas foram carbonizadas, porém ainda possuem regiões mais claras, e alguns indícios de tecidos quando comparado com o de 12 horas. Além disso, no ensaio de abrasão com os dedos, a fibra do hidrocarvão de 12 horas se desfez, sugerindo que com um maior tempo de carbonização o hidrocarvão tem uma menor resistência mecânica. O ensaio de 12 horas promoveu um material bastante fino.

O tempo de hidrocarbonização encontrado neste trabalho, foi superior ao tempo encontrado no trabalho LIN et al., (2016) que utilizou até 90 minutos de CHT. No entanto, em seu trabalho LIN et al., (2016) utilizou temperaturas superiores, entre 230 °C e 280 °C, não qual não houve uma completa carbonização.

Por meio da Figura 11 observa-se uma diminuição significativa no rendimento em peso do hidrocarvão em relação à matéria-prima com o tempo. Tal fato já havia sido reportado anteriormente (BASSO et al., 2015; CHEN et al., 2017; GUO et al., 2015; ROMÁN et al., 2012; TEKIN; AKALIN, 2015; VOLPE; GOLDFARB; FIORI, 2018; ZHANG et al., 2014; ZHU et al., 2019) e se justifica pela liberação de impurezas de resíduos para a fase líquida ou gasosa.

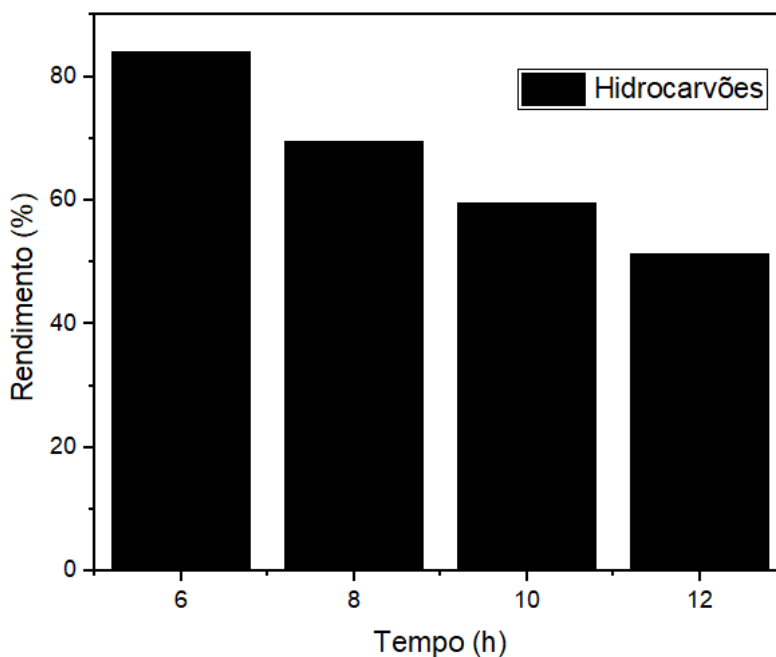


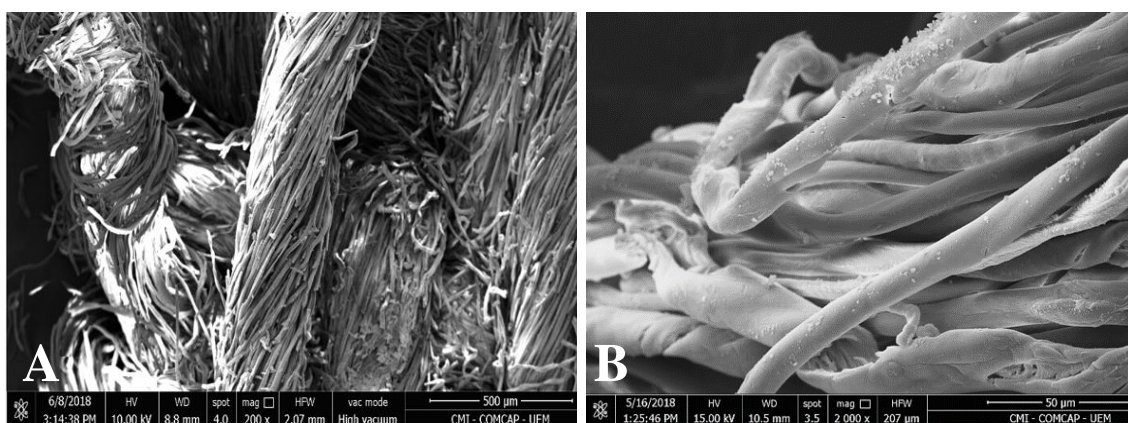
Figura 11 - Rendimento dos hidrocarvões. Fonte: elaborado pela autora.

A diminuição do rendimento também está relacionada à perda de compostos como oxigênio e hidrogênio, aumentando, assim, a concentração de carbono na amostra final (ROMÁN et al., 2012). Sendo, isto, um indício que o hidrocarvão se formou, sendo escolhido para posterior adsorção o hidrocarvão HCB220-12 que teve a princípio, satisfeito uns dos parâmetros avaliados nesta dissertação, à máxima hidrocarbonização e uma maior quantidade de carbono retido em sua superfície, que é firmado pela análise de EDS.

Como pode ser observado pelas fotografias dispostas na Figura 10 é incontestável que o hidrocarvão no tempo de 12 horas carbonizou mais do que os hidrocarvões produzidos com um tempo de reação menor, fato que concorda com o EDS.

Para este estudo foi utilizado uma temperatura fixa de 220 °C que foi favorável a CHT. De fato, quanto maior a temperatura menor o tempo necessário para carbonizar. Porém para a técnica continuar sendo considerada ecologicamente amigável, não é aconselhado o uso de temperatura superior a 220 °C, pois acima deste há a formação de produtos gasosos ao invés de sólidos (JAIN; BALASUBRAMANIAN; SRINIVASAN, 2016).

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura estão apresentados na Figura 12.



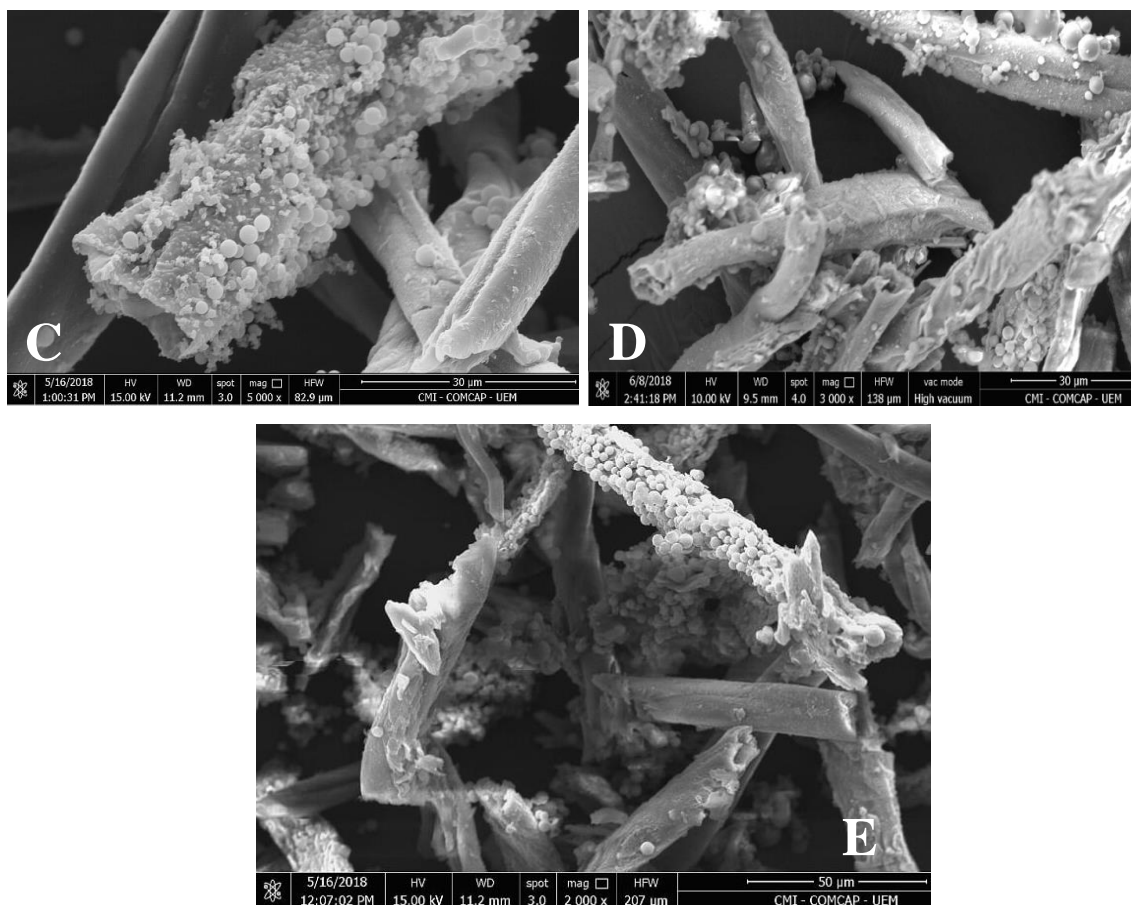


Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do resíduo têxtil bruto e hidrocarvões (a) resíduo têxtil, (b) hidrocarvão 6 h, (c) hidrocarvão 8 h, (d) hidrocarvão 10 h (e) hidrocarvão 12 h. Fonte: elaborado pela autora.

O resíduo têxtil é formado por estrutura sem nenhum poro apresentando as fibras todas entrelaçadas. Durante a CHT, há o surgimento de microesferas na superfície do hidrocarvão, fato também observado por Guilherme et al., (2018) durante a CHT de pontas de cigarros e por Liu et al., (2019) que utilizaram hidrocarvão derivados da celulose. As microesferas de carbono são resultantes da síntese controlada em temperatura baixa (TITIRICI et al., 2012).

A origem das microesferas pode estar associada à decomposição, condensação, desidratação ou polimerização e aromatização de componentes celulósicos durante a carbonização hidrotérmica, conforme relatado anteriormente por Sevilla; Maciá-Agulló; Fuertes, (2011) e Cai et al., (2016).

Nas imagens de MEV do hidrocarvão de 6 horas (Figura 12-b) as fibras do resíduo têxtil, começaram a se desentrelaçar. Porém somente com o aumento do tempo de CHT que

apareceram as microesferas nas superfícies do hidrocarvão. Pelas imagens de MEV dos hidrocarvões de 8 e 10 horas há poucas diferenças. No hidrocarvão de 12 horas é observada uma maior formação das microesferas na superfície do hidrocarvão, com diâmetro na faixa de 2 a 10 μ m, fato também reportado por (SEVILLA; FUERTES, 2009).

A composição química foi investigada utilizando a espectroscopia por dispersão de energia de raio X (EDS) acoplado à microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentada na Figura 13.

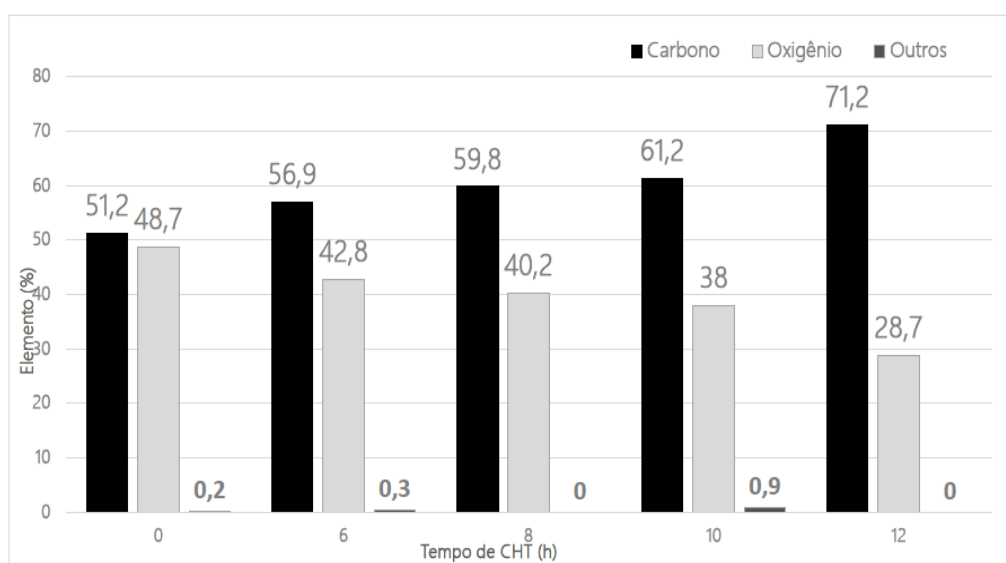


Figura 13 - Análise de espectroscopia de dispersão de energia de raio X do resíduo têxtil bruto e dos hidrocarvões. Fonte: elaborado pela autora.

É possível observar, por meio, da Figura 13 o aumento crescente de carbono e a diminuição gradativa de outros elementos com o tempo de carbonização. Os valores encontrados na análise de EDS podem ser comparados com o trabalho de Rattanachueskul, et al. (2017), ou com a análise elementar disponível no trabalho de Chen, Ye e Sheen (2012).

Na amostra de resíduo têxtil este estudo encontrou 51,2% e 48,7% para o carbono e oxigênio respectivamente, valores estes semelhantes ao encontrado por (LIN et al., 2016), que foi de 50,29% de carbono e 41,70% de oxigênio, o mesmo utilizou para a hidrocarbonização um resíduo têxtil. Já para o HCB220-12, este trabalho encontrou 71,2% de carbono e 28,7% de oxigênio, enquanto (LIN et al., 2016) obtiveram 60,15% de carbono e 34,41% de oxigênio, também resultados próximos aos deste trabalho.

Foram realizadas as análises de FTIR-ATR de todas as amostras, como também do resíduo têxtil bruto, a fim de caracterizar os tipos de grupos funcionais melhorados ou enfraquecidos.

O FTIR-ATR das amostras do resíduo bruto e dos hidrocarbões de 6, 8, 10 e 12 horas de CHT está na Figura 14.

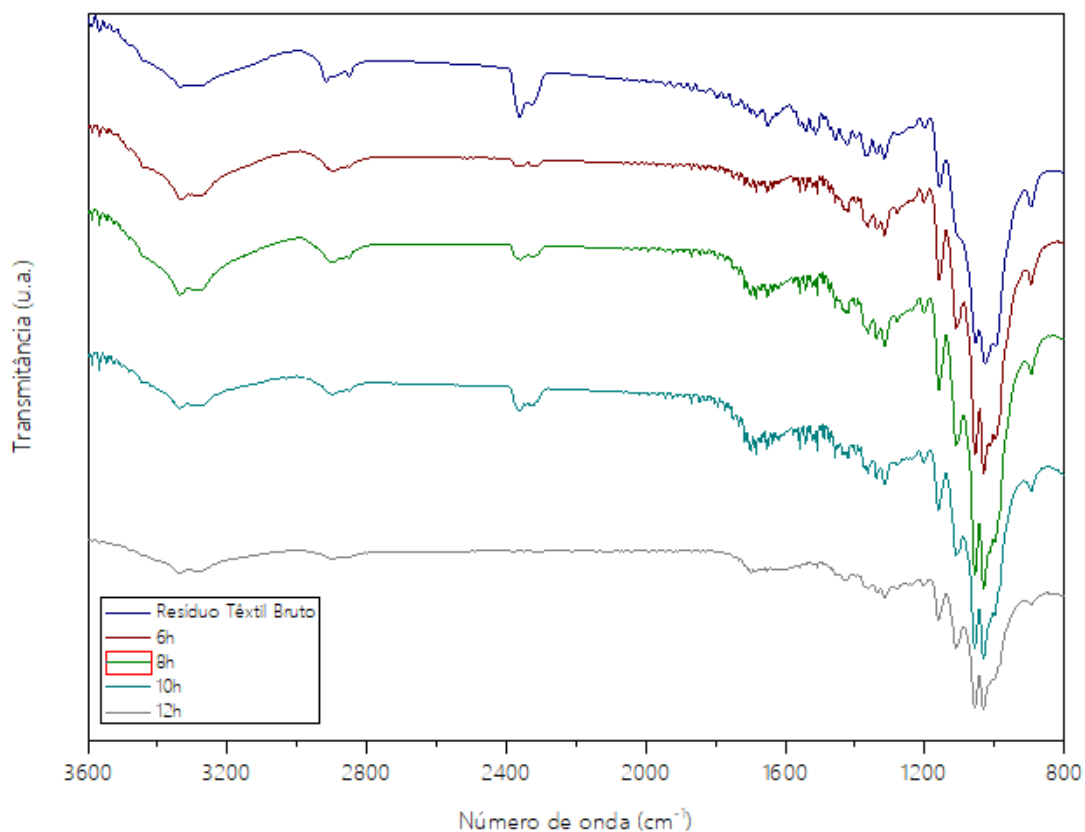


Figura 14 - FTIR-ATR do resíduo têxtil bruto e seus hidrocarbões. Fonte: elaborado pela autora.

A fibra de algodão cru é constituída basicamente por celulose. Desconsiderando a umidade que pode chegar a 8% do peso da fibra, pode-se considerar que a celulose possui em sua estrutura aproximadamente 93% de celulose e 7% de óleos e ceras, proteínas, pectoses, pigmentos naturais e substâncias minerais.

Na Figura 14 pode-se observar diversas bandas características da celulose. A banda 3335 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{O} - \text{H})$ e a banda em 2891 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos simétricos e antissimétricos de $\nu(\text{C} - \text{H})$ alifático e $\nu(\text{CH}_2)$ alifático. A banda em 1651 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação $\delta(\text{O} - \text{H})$. Em 1157 cm^{-1} podemos observar estiramento antissimétrico de $\nu(\text{C} - \text{O} - \text{C})$ em ligação

β -glucosídica. A banda em 1100 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento ν (O – H) antissimétrico do anel glicosídico, em 1036 cm^{-1} observa-se deformação (C – O) de álcoois primários, em 1014 cm^{-1} vibração da ligação (C – O – C) β -1,4, em 895 cm^{-1} grupos – C anoméricos e deformação δ (C – H) (CASTRO, 2018).

Os espectros obtidos para amostras de hidrocarvão obtidas em tempos de 6, 8, 10 e 12 h são semelhantes ao do resíduo têxtil bruto, indicando que não ocorreram modificações estruturais ou composicionais importantes nos hidrocarvões. Considerando que o processo de carbonização ocorre de fora para dentro, é possível que a carbonização esteja ocorrendo superficialmente, em níveis em que não é possível detectar pela técnica de FTIR/ATR.

A forte resistência da celulose em se decompor é uma consequência do fato de que a hidroxila dos resíduos de glicose presentes na estrutura de celulose forma ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias poliméricas firmemente juntas, lado a lado (SEVILLA; FUERTES, 2009).

Alguns autores como (GAO et al., 2016; ZHU et al., 2019) estudaram a influência do tempo e temperatura de carbonização e também obtiveram espectros semelhantes em diferentes tempo de carbonização, concluindo assim que, comparado com a temperatura o tempo de carbonização, nos grupos funcionais de hidrocarvão foi secundário.

Também foi investigado o padrão DRX dos hidrocarvões de 6,8,10 e 12 horas. As estruturas cristalinas do material de carbono foram confirmadas pelo padrão DRX, conforme mostra a Figura 15.

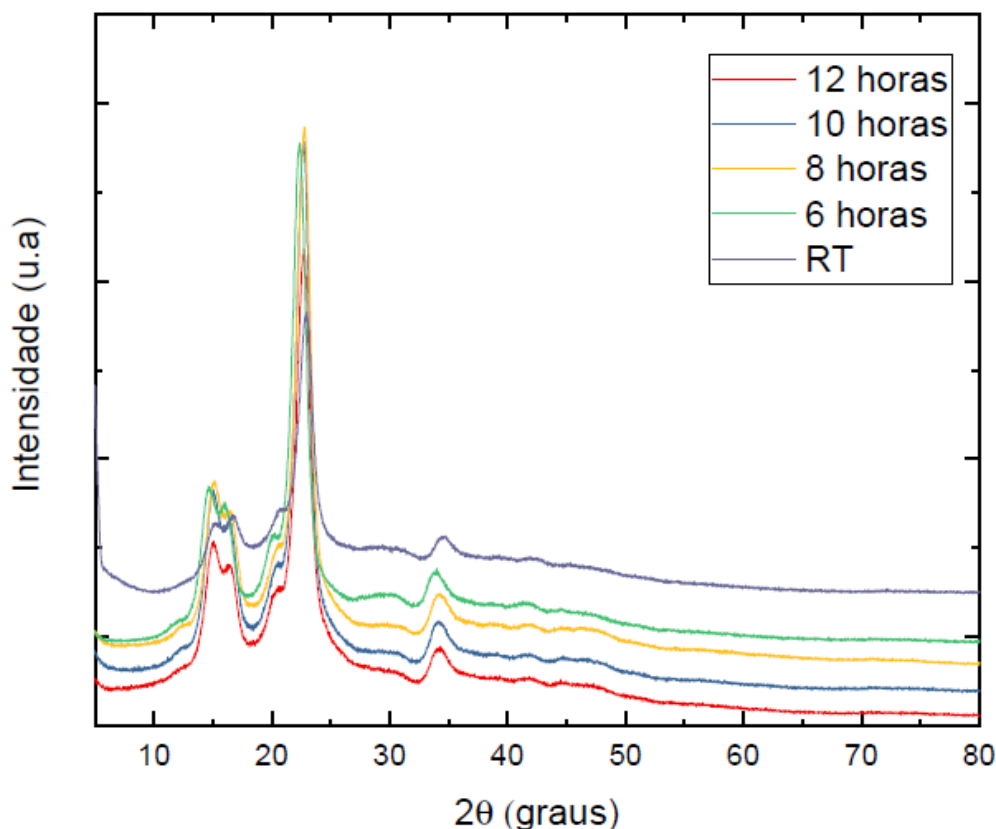


Figura 15 - DRX das amostras de hidrocarbões e do resíduo têxtil bruto. Fonte: elaborado pela autora.

O pico de difração em 2° em 16° , $22,7^\circ$ e $34,6^\circ$ são picos característicos da estrutura de celulose (ZHANG et al., 2015b). Sob a proteção da lignina a celulose começaria a se decompor a 225°C . Quando a temperatura atinge acima de 260°C , a celulose seria completamente decomposta (FALCO et al., 2011).

No presente estudo a temperatura de CHT para a preparação do hidrocarbão foi controlada apenas a 220°C e os picos cristalinos foram claramente observados em todos os tempos de hidrocarbonização, tendo alteração somente na intensidade destes picos. Os resultados indicam que a estrutura cristalina foi preservada, corroborando com os resultados obtidos por FTIR/ATR.

Esses picos de cristalinidade da celulose também foram observados por (NAKASON; PANYAPINYOPOL; KANOKKANTAPONG, 2018), que produziu um hidrocarbão de rizoma de mandioca utilizando temperatura de $(160 - 200^\circ\text{C})$, em seu estudo observou que o pico de cristalinidade da celulose era mais acentuado que o da matéria-prima bruta, porque o conteúdo de componentes amorfos foi degradado durante a CHT.

Note-se que a cristalinidade da celulose foi relatada como sendo completamente degradada a uma temperatura superior a 230 °C (ZHANG et al., 2014).

Estes picos também foram observados por (LIU; MA; CHEN, 2018), que utilizou a palha de milho e o sabugo de milho para produzir um hidrocarvão, utilizando uma temperatura de CHT de 200°C. Curiosamente, os materiais carbonizados derivados da palha de milho mostraram óbvios picos de difração e indicaram a formação de estrutura de grafite, picos estes em torno de 26,5°.

Em outro estudo (SINAG, 2016) o hidrocarvão de resíduo de azeitona preparado a 220 ° C também mostrou estrutura de grafite, mas não apareceu no hidrocarvão de casca de avelã, e também não apareceu no hidrocarvão em estudo. Isso indica que a formação da estrutura de grafite deve estar relacionada a diferentes matérias-primas. (ZHANG et al., 2014) também observou picos característicos da celulose em resíduos de espiga de milho com uma temperatura de CHT de 210°C, indicando assim que a estrutura celulósica foi preservada após a CHT, fato observado também no hidrocarvão em estudo. Tal evento também foi relatado por (SEVILLA; FUERTES, 2009) ao usar matérias-primas de celulose.

De acordo com as análises até então realizadas, a amostra de hidrocarbonização de 12 horas foi escolhida para fins de avaliação de dados cinéticos e de equilíbrio.

O valor do (pH_{PCZ}) do adsorvente é um parâmetro importante para compreensão dos mecanismos de adsorção. Com este parâmetro a carga de superfície do adsorvente pode ser descrito de acordo com o pH da solução.

Foi investigado então o ponto de carga zero somente do HCB220-12 hidrocarvão selecionado como adsorvente. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) pode ser visto na Figura 16.

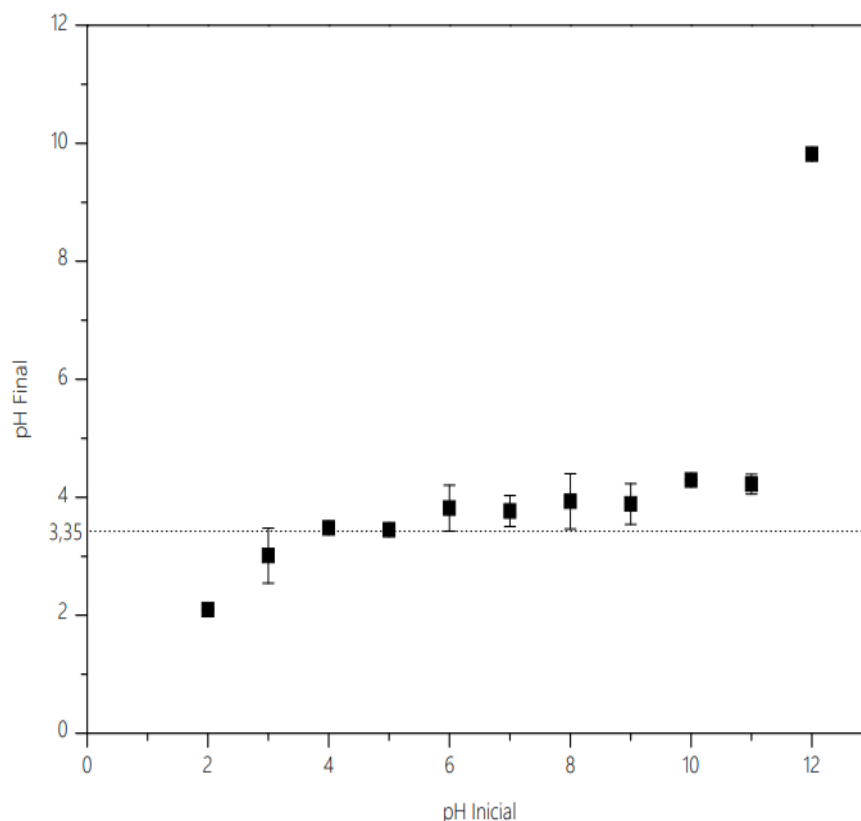


Figura 16 - Ponto de carga zero do hidrocarvão HCB220-12. Fonte: elaborado pela autora.

Ao ser investigado, o hidrocarvão em estudo teve um pH_{PCZ} de 3,35, indicando que sua superfície exibiu características ácidas. Kupfer et al., (2018) e Guilherme et al., (2018) também encontram valores ácidos e próximos, deste trabalho para seus hidrocarvões derivados da casca de noz e pontas de cigarro respectivamente.

Isto implica que a superfície se torna negativamente carregada acima deste valor, tornando a adsorção de moléculas catiônicas mais favoráveis, o que é fato interessante para a adsorção de azul de metileno.

4.2 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO NO ADSORVENTE HCB220-12

Inicialmente foi verificada a influência do pH da solução, na adsorção de azul de metileno em hidrocarvão, pois o pH pode causar alterações nas cargas de superfície, influenciando o grau de protonação de grupos funcionais na superfície do adsorvente (SONG et al., 2015).

Na Figura 17 a adsorção de azul de metileno no HCB220-12 foi realizada em diferentes valores de pH. Verificou-se que com o aumento do pH aumenta-se a capacidade de adsorção do azul de metileno em hidrocarvão. O valor de adsorção em meio ácido é baixo quando comparado com a adsorção em meio básico. Em pH 3 o hidrocarvão adsorve apenas $36,30 \text{ mg.g}^{-1}$ e em pH 10, adsorve $65,59 \text{ mg.g}^{-1}$.

Kupfer et al., (2018) também relatam que valores de pH na faixa de 7,0 a 11,0 foram os que tiveram maiores capacidade de adsorção do corante azul de metileno em hidrocarvão de casca de noz sem ativação ($21,0 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 3) e ($118,54 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 11).

A baixa quantidade de corante adsorvida em pH baixo está associada a repulsões eletrostáticas entre as moléculas de azul de metileno (natureza catiônica) e os íons H^+ presentes na superfície do HCB220-12 (ISLAM et al., 2017a). O aumento da adsorção em pH elevado pode ser atribuído à desprotonação de abundantes grupos carboxílicos (COOH) na superfície, gerando interações eletrostáticas entre as moléculas de corante carregadas positivamente e a superfície negativamente carregada do adsorvente (QIAN et al., 2018).

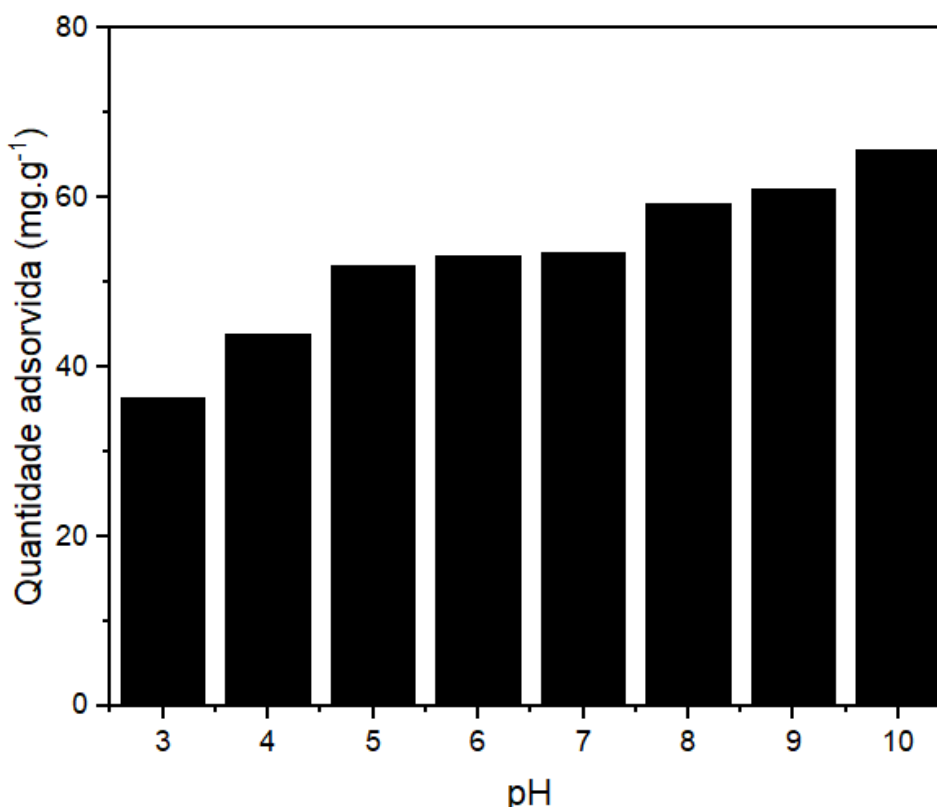


Figura 17 - Efeito de pH na adsorção do azul de metileno no HCB220-12. Fonte: elaborado pela autora.

Como já descrito por outros autores, a capacidade de adsorção do azul de metileno depende fortemente do valor do pH da solução (PAVAN et al., 2008; ZHANG et al., 2013; ISLAM et al., 2015; ZHANG et al., 2015a; PEZOTI et al., 2016; REDDY; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2016; ISLAM et al., 2017; MIRABOUTALEBI et al., 2017; RONIX et al., 2017; LI et al., 2018; MOUNI et al., 2018; PERES et al., 2018), sendo um parâmetro importante para ser controlado.

Os ensaios de cinética e isoterma de adsorção do azul de metileno no hidrocarvão, foram conduzidos no pH = 10,0, que apresentou maior capacidade de adsorção. Na Figura 18 é apresentada a cinética de adsorção do azul de metileno a 25 °C na amostra HCB220-12.

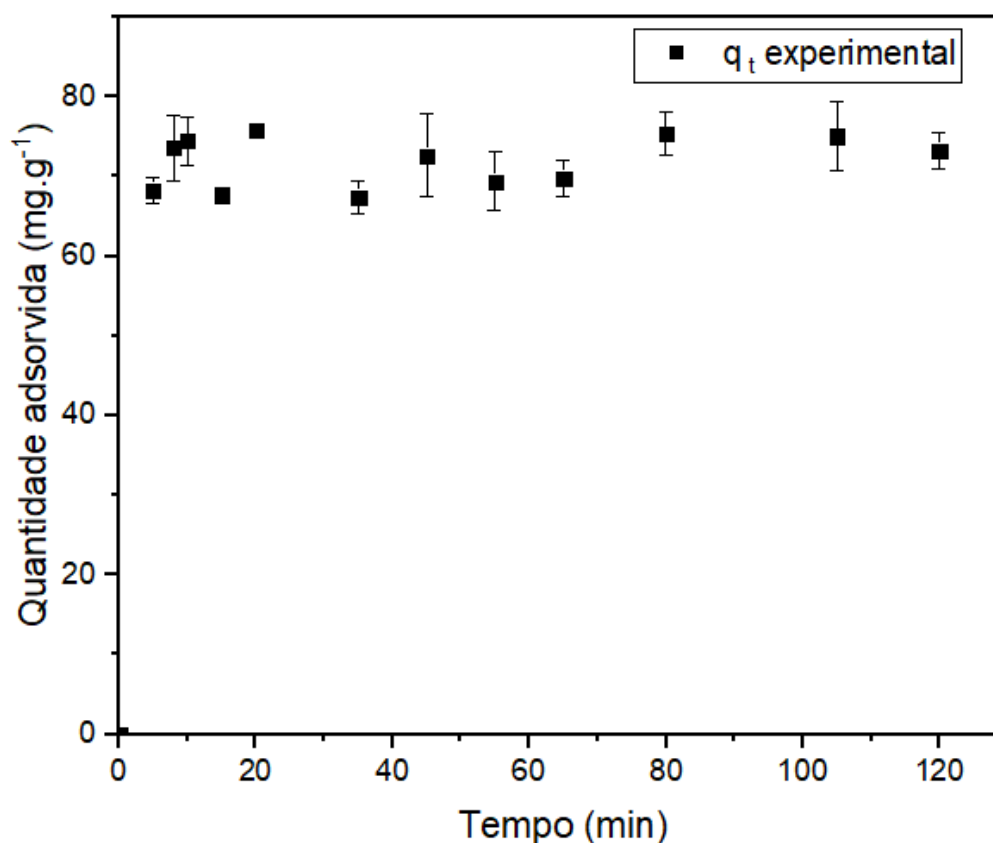


Figura 18 - Cinética de adsorção do azul de metileno no HCB220-12. Fonte: elaborado pela autora.

Ao examinar a Figura 18 é observado que o equilíbrio químico da adsorção do azul de metileno foi alcançado com aproximadamente 7 minutos e foi de $72,6 \text{ mg.g}^{-1}$.

A adsorção do azul de metileno é muito rápida, indicando uma boa afinidade do adsorvente pelo adsorvato, este comportamento se deve ao fato de que, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção (MESTRE et al., 2007).

Os parâmetros cinéticos calculados usando parcelas lineares de pseudo-primeira ordem e modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem são apresentados na tabela Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de cinética ajustados aos dados experimentais.

Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo- Segunda Ordem	Difusão Intrapartícula
$q_{eq} = 72,22 \pm 1,260$	$q_{eq} = 72,51 \pm 0,938$	$C = 47,18 \pm 10,073$
$k_1 = 0,61601 \pm 0,189$	$k_2 = 0,08596 \pm 0,124$	$k_3 = 3,332 \pm 1,530$
$R^2 = 0,9777$	$R^2 = 0,9762$	$R^2 = 0,2376$
$\chi^2 = 9,6913$	$\chi^2 = 9,0784$	$\chi^2 = 310,19$
$q_{eq} = \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}; k_1 = \text{min}^{-1}; k_2 = \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}; C = \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}; k_3 = \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}.$		

Observa-se que o modelo de pseudo-primeira ordem obteve o maior R^2 quando, comparado com o modelo pseudo-segunda ordem (porém os valores estão bem próximos). Pode-se ter um coeficiente de correlação alto, porém os erros associados aos parâmetros devem ser considerados. Analisando os dados na tabela acima nota-se que para o modelo pseudo-segunda ordem tem-se um χ^2 (9,0784) mais baixo, e os erros associados aos parâmetros são menores do que os outros modelos avaliados.

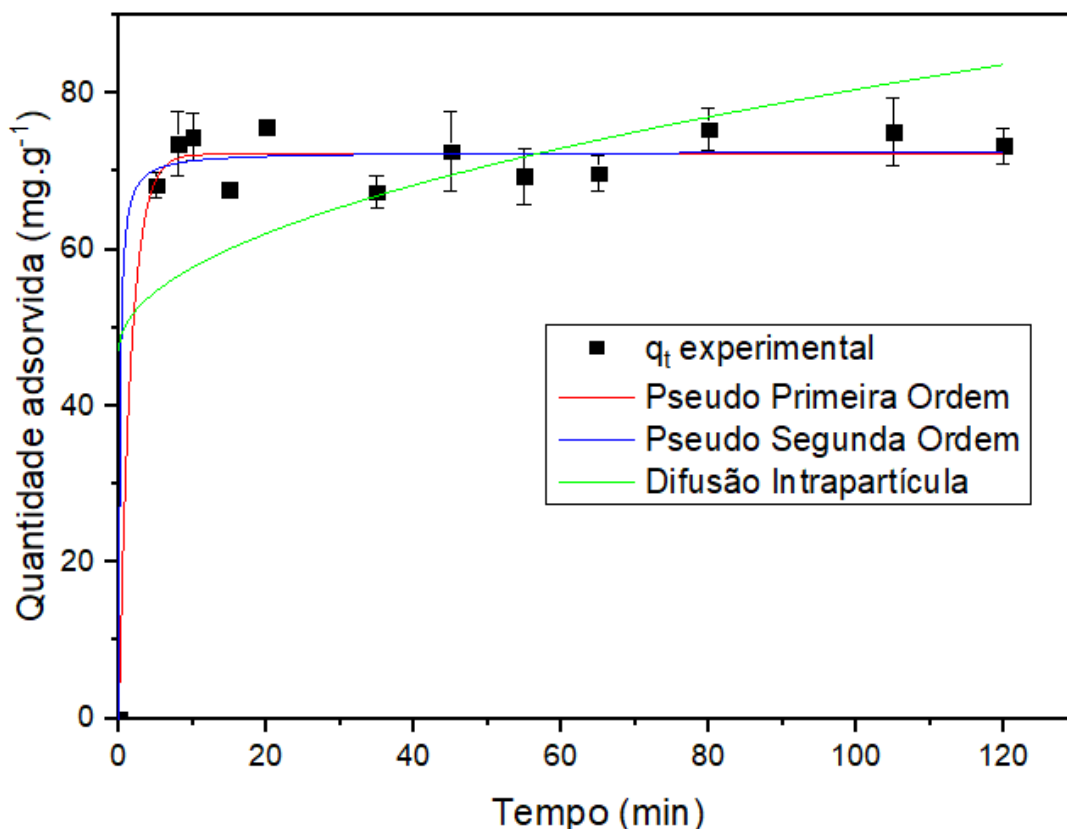


Figura 19 - Modelos de cinética ajustados aos dados experimentais. Fonte: elaborado pela autora.

Ao se examinar a Figura 19 nota-se que a capacidade de adsorção, após o período de 7 minutos, é praticamente constante, representando, desta forma, os dados de equilíbrio. A curva do modelo de difusão intrapartícula cresce continuamente, não se ajustando de forma adequada aos dados experimentais, ele está envolvido no processo de adsorção mais não é predominante, tendo erros grandes associados e baixo coeficiente de correlação. Assim sendo, sugere-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais. O modelo pseudo segunda-ordem significa que o processo de adsorção foi controlado por quimissorção, que envolveu forças de valência por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato.

Outros trabalhos recentes que investigaram a adsorção do azul de metileno também observaram que o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. São exemplos desta constatação Guilherme et al., (2018) que adsorveu o corante em hidrocarvão de pontas de cigarro, Islam et al., (2017b) adsorveu azul de metileno em hidrocarvão ativado de casca de coco e Kupfer et al., (2018) que também adsorveu o

corante em hidrocarvão de casca de noz. O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a limitação na taxa de adsorção envolve forças de valência, por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (AKROUT; JELLALI; BOUSSELMI, 2015; LI et al., 2018).

A isoterma de adsorção também foi investigada. A mesma permite avaliar a aplicabilidade do processo de adsorção, estimando as capacidades máximas de adsorção de materiais adsorventes.

Os dados experimentais da isoterma de adsorção do corante no HCB220-12 são representados na Figura 20.

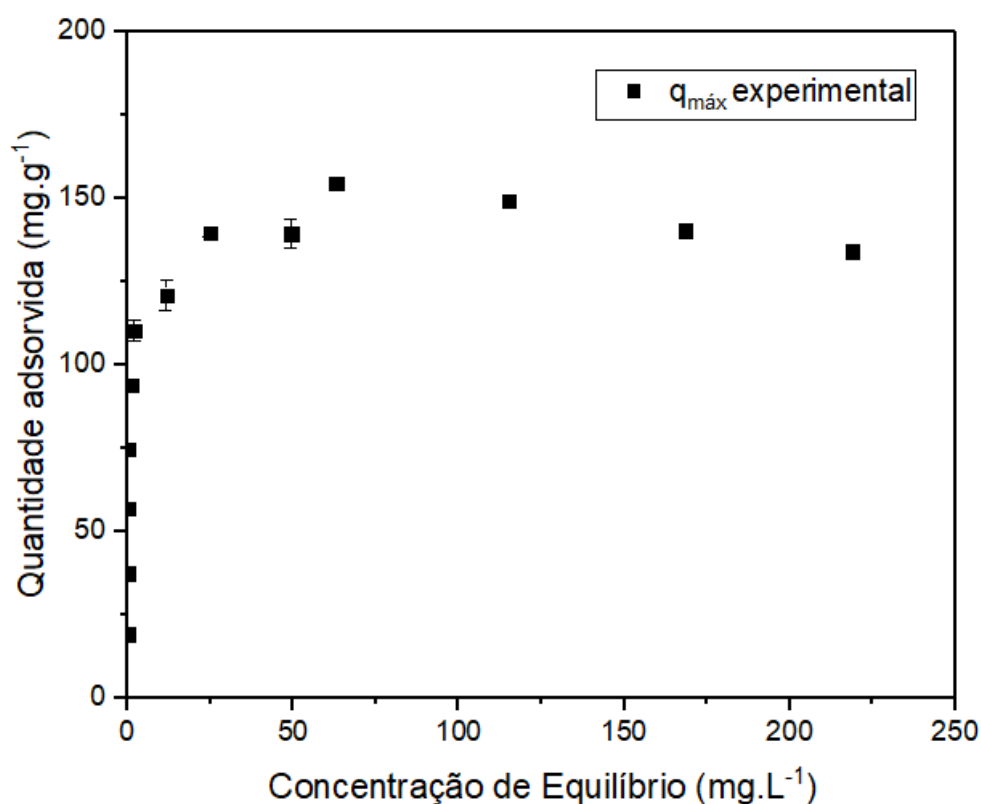


Figura 20 - Isoterma de adsorção do azul de metileno no hidrocarvão. Fonte: elaborado pela autora.

Neste trabalho a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno no HCB220-12 é de 140,35 mg.g⁻¹. Que é relevante quando comparado com outros trabalhos que aplicaram hidrocarvão sem ativação de resíduos alimentares (PARSHETTI; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014) que alcançaram no máximo 79,36 mg.g⁻¹, (RONIX et al., 2017) que aplicaram hidrocarvão de casca de café e alcançaram no máximo 34,85 mg.g⁻¹, (LIU; MA; CHEN, 2018) aplicaram hidrocarvão de palha de milho e

alcançaram no máximo $4,34 \text{ mg.g}^{-1}$. Assim a capacidade de adsorção do azul de metileno pode ser comparado com hidrocarvões sem ativação.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos dados experimentais da isoterma de adsorção do azul de metileno e os parâmetros encontrados pelos modelos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isoterma ajustados aos dados experimentais.

Langmuir	Freundlich	Sips
$q_{\max} = 141,78 \pm 4,233$	$k = 76,982 \pm 8,200$	$q_{\max}=141,61 \pm 5,086$
$b = 1,8293 \pm 0,3026$	$n = 7,3006 \pm 1,4036$	$b = 1,8407 \pm 0,3524$
$R^2 = 0,9409$	$R^2 = 0,7574$	$R^2 = 0,9350$
$\chi^2 = 120,523$	$\chi^2 = 494,756$	$\chi^2 = 132,544$
$q_{\max} = \text{mg.g}^{-1}; b = \text{L.mg}^{-1}; k = \text{L.g}^{-1}.$		

Por meio da Tabela 3, é possível averiguar que o modelo de Langmuir se ajustou aos dados experimentais da isoterma de adsorção do azul de metileno no hidrocarvão HCB220-12, pois o coeficiente linear foi maior neste modelo, o χ^2 foi menor, e os erros associado aos parâmetros foram menores quando comparados com os outros ajustes.

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que para o sistema em estudo (adsorção de azul de metileno em hidrocarvão) que o ajuste da isoterma de Langmuir apresenta valores consistente quando comparado com a literatura, (RONIX et al., 2017; GUILHERME et al., 2018; KUPFER et al., 2018).

Foi identificado pelo modelo de Langmuir que a capacidade máxima teórica de adsorção do azul de metileno no HCB220-12 foi de $141,78 \text{ mg.g}^{-1}$, bem próximo do experimental, conforme Figura 21.

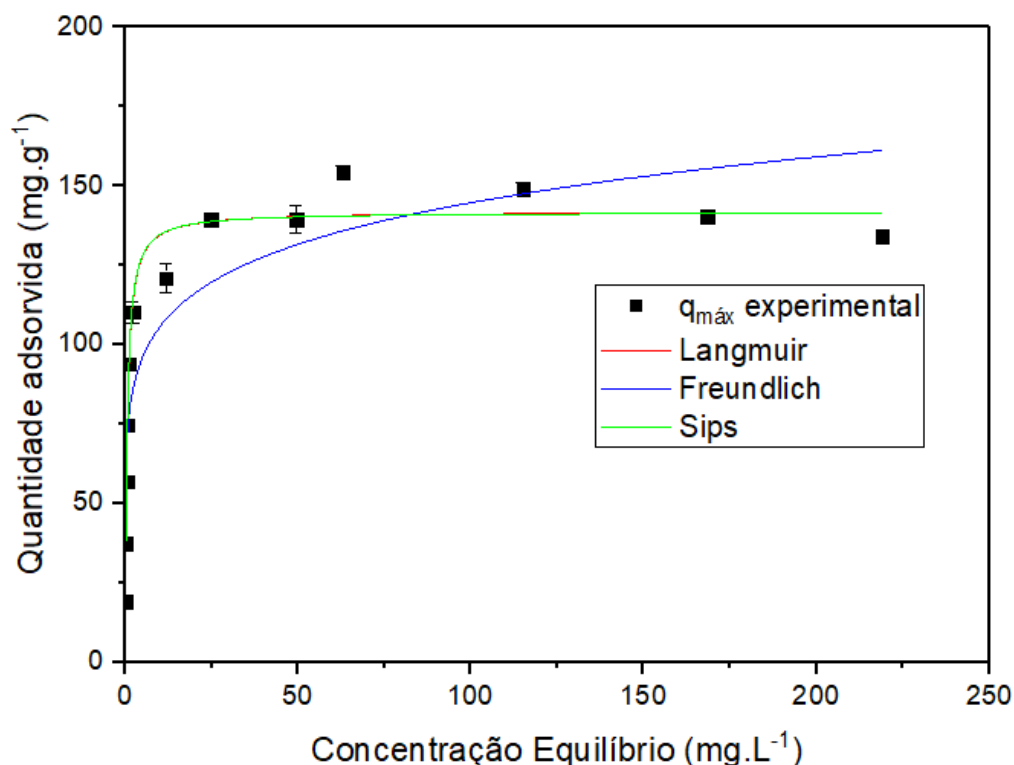


Figura 21 - Modelos de isoterma ajustados aos dados experimentais. Fonte: elaborado pela autora.

Apesar do modelo de Freundlich não ter se ajustado tão bem quanto o de Langmuir, é possível obter conclusões da isoterma com o auxílio dele. O parâmetro empírico n é usado como um índice de medição quanto ao grau de favorabilidade do processo de adsorção, em que a adsorção é favorável quando $n > 1$ (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001). Assim, neste estudo em que o $n = 7,301$ é uma prova que a adsorção de azul de metileno no HCB220-12 é favorável.

Há uma relação de alguns trabalhos que adsorveram azul de metileno e a quantidade máxima adsorvida por cada um. Como a quantidade adsorvida depende de vários fatores como temperatura, pH da solução, concentração inicial, entre outros, só foi considerado o melhor valor encontrado por cada trabalho, independente das condições de operação, sendo eles apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 - Máxima capacidade de adsorção do azul de metileno em diversos materiais.

Adsorvente	Quantidade Adsorvida (mg.g⁻¹)	Referência
Hidrocarvão de resíduo têxtil	140,35	Este trabalho
Carvão ativado comercial	48,3	(LONAPPAN et al., 2016)
Hidrocarvão ativado pelo método tradicional com NaOH de casca de coco	107,0	(ISLAM et al., 2017b)
Espiga do milho	80,7	(MIRABOUTALEBI et al., 2017)
Hidrocarvão sem ativação de casca de café	34,9	(RONIX et al., 2017)
Hidrocarvão de lama vermelha	76,92	(KAZAK et al., 2017)
Hidrocarvão ativado pelo método tradicional com KOH de canola	93,4	(SALIMI et al., 2017)
Hidrocarvão sem ativação de resíduos de acelora	108,88	(NOGUEIRA; DUARTE; BARROZO, 2019)

É notável que a capacidade de adsorção do HCB220-12 é superior aos dos demais hidrocarvões até mesmo quando comparados com alguns hidrocarvões ativados aqui apresentado. Logo, todas as evidências levam a concluir, que o HCB220-12 é um excelente adsorvente do corante em questão.

Tal fato demonstra que o hidrocarvão de resíduos têxteis tem um grande potencial a ser explorado no tratamento de efluentes têxteis.

5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação foi realizado o estudo da carbonização hidrotérmica a partir de resíduos têxteis, gerando um material sólido rico em carbono que foi empregado para remover poluentes líquidos por adsorção.

Na CHT foram investigados o tipo de resíduo têxtil (malha purgada e brim alvejado) e o tempo de carbonização. Com embasamento nos resultados obtidos neste trabalho é possível inferir que o hidrocarvão proveniente de resíduos têxteis de brim alvejado, produzido na temperatura de 220 °C, e no tempo de reação de 12 horas com uma razão entre resíduo/água de 37,5 $g.L^{-1}$ é o que apresenta as melhores características de carvão, com 71,2% de carbono em sua composição, na qual foi um interessante precursor para o desenvolvimento de um material adsorvente.

Foi investigado neste trabalho a adsorção líquida do corante azul de metileno, conduzido no pH=10, que apresentou maior capacidade de adsorção. Ao passo que avalia a cinética de adsorção, o equilíbrio foi alcançado em 7 min de contato, indicando uma boa afinidade do adsorvente com adsorvato e o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem sugerindo um compartilhamento de elétrons.

A isoterma de adsorção mostrou que o hidrocarvão sem ativação tem grande capacidade adsorvente do azul de metileno, de 140,35 $mg.g^{-1}$ semelhante à capacidade de carvões ativados. E o modelo de isoterma que melhor se ajustou foi o de Langmuir, demonstrando que a adsorção ocorre em monocamada e que o sólido é homogêneo. Em vista disso, é possível concluir que o método de hidrocarbonização é viável no tratamento de efluentes líquidos poluídos com azul de metileno.

Diante dos resultados obtidos a produção do hidrocarvão à partir de resíduos têxteis de indústria de confecção, de forma que diminui a quantidade de resíduos sólidos, produz também um material de alto valor agregado. Enquanto, a adsorção aplicada no hidrocarvão se demonstrou promissora no tratamento de efluentes líquidos com corante catiônico, como o azul de metileno cumprindo com os objetivos propostos nessa pesquisa.

Em todo este trabalho permitiu que fosse avaliada a utilização de rejeitos industriais para a produção de materiais com destinação mais nobre, reduzindo o impacto ambiental causado por estes resíduos, o que é sem dúvida, uma proposta de grande valia para a obtenção de uma tecnologia essencialmente verde. Para reiterar a necessidade de estudar o tema, de acordo com relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, 323 milhões de pessoas em todo o mundo correm o risco de contrair alguma doença ou alergia devido à contaminação das águas no planeta (PNUMA, 2016). Este trabalho, pode contribuir em

novas soluções para tratamentos de águas e efluentes, assim como, diminuir os impactos ambientais gerados pelos resíduos industriais. Assim, com base nos resultados obtidos no presente trabalho e em suas respectivas conclusões propõe-se mais estudos que desenvolvam processos e aprimorem tecnologias industriais que proporcionem os benefícios abordados nesse mestrado.

Face ao exposto sugere-se para trabalhos futuros: avaliar o potencial de adsorção do hidrocarvão de resíduo têxtil utilizando efluente industrial real, produzir o hidrocarvão de resíduos têxteis utilizando água residuária e investigar o potencial deste hidrocarvão no processo de adsorção por meios de dados cinéticos e de equilíbrio.

6 REFERÊNCIAS

- ABIQUIM- Associação Brasileira de Indústria Química. **Corantes e pigmentos**. 2019. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em: 4 jan. 2019.
- ABIT. Relatório “Perfil do Setor”. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. 2018. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 23 mar. 2018.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004- Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: 2004. 77p.
- AKROUT, H.; JELLALI, S.; BOUSSELMI, L. Enhancement of methylene blue removal by anodic oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 110–120, 2015.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N., “Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent”, **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- ALMEIDA, C. et al. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 2017.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. 1.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984a.
- AVELAR, N. V. **Potencial dos resíduos sólidos da indústria têxtil para fins energéticos**. 2012. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- BASSO, D. et al. Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. **WASTE MANAGEMENT**, 2015. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26031328>> Acesso em: 23 mar. 2018.
- BASTIAN, E. Y. O. **Guia técnico da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB; SINDITÊXTIL, 2009.
- BEAUMONT, O.; SCHWOB, Y. Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, p. 637–641, 1984.
- BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. **Handbook of Natural Colorants**, John Wiley & Sons Ltd: England, 2009.
- BERGE, N. D. et al. Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.
- BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. Disponível

em: <<http://www.planalto.gov.br/>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. [s.l.] Society of Dyers and Colorists, 2001.

CAI, J. et al. Bioresource Technology Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 305–311, 2016.

CARVALHO, D. M. et al. Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments. **Industrial Crops & Products**, v. 73, p. 118–126, 2015.

CASTRO, A. J. R. **Carbonização hidrotérmica de celulose e nanocelulose e preparação de compósitos magnéticos em uma única etapa**. 2018 p. 94 Tese (doutorado em Física) — Universidade Federal do Ceará, 2018.

CAZETTA, A. L. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 117–125, 2011.

CHEN, W.; YE, S.; SHEEN, H. Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. **Bioresource technology**, v. 118, p. 195–203, ago. 2012.

CHEN, X. et al. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29145116>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

CHEN, X. et al. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 249, n. 381, p. 900–907, 2018.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1^a ed. São Paulo - SP: Editora Moderna, 1981.

COOPER, P. Removing color from dyehouse waste Waters – a critical review of technology available. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, MPG Information Division, 109, 1993.

CORREA, C. R. et al. Biomass Carbonization - An Experimental Comparison between Pyrolysis and Hydrothermal Carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2019.

CORREA, C. R. et al. Evaluation of hydrothermal carbonization as a preliminary step for the production of functional materials from biogas digestate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 461–474, 2017b.

CORREA, C. R. et al. Influence of the carbonization process on activated carbon properties from lignin and lignin-rich biomasses. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 8222–8233, 2017a.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399–447, 2008.

DOMINGUES, V. M. F., **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**, 224 f. 2005. Tese (doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

FAKKAEW, K.; KOOTTATEP, T.; POLPRASERT, C. Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production. **Bioresource technology, Elsevier Ltd**, v. 192, p. 328–334, 2015. ISSN 1873-2976.

FALCO, C. et al. Hydrothermal carbon from biomass: Structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via ¹³C solid state NMR. **Langmuir**, v.27, p. 14460–14471, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FISPQ-**Ficha de informação de segurança de produtos químicos**. 2019. Disponível em <integritta.com.br/wp-content/uploads/2015/03/AZUL-DE-METILENO.pdf> Acesso em: 4 jan. 2019.

FLETCHER, K.; GROSE, L. **Moda & Sustentabilidade: design para mudança**. São Paulo: Senac, 2012.

FOURNÈ, F. **Syntetic Fibers Machines and Equipment Manufacture, Properties**, transl.and ed.by Helmut H.A.Hergeth, Munich, 1999, 128-134p.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385–470, 1906.

FROLLINI, E.; LEÃO, A.; M. L. H. C. **Natural Polymers and Agrofibres Based Composites**. Brasil: São Carlos, p. 159-172, 2000.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, v. 4, p. 160–177, 2010.

GALLIFUOCO, A. et al. Hydrothermal carbonization of Biomass: New experimental procedures for improving the industrial processes. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 160–165, 2017.

GAO, P. et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. **Energy**, v. 97, p. 238–245, 2016.

GAO, Y.; WANG, X.-H.; YANG, H.-P.; CHEN, H.-P. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. GAO, Y.; WANG, X.-H.; YANG, H.-P.; CHEN, H.-P. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. **Energy, Elsevier Ltd**, v. 42, n. 1, p. 457–465, 2012. ISSN 03605442.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3^a ed. ed. USA: PTR

Prentice Hall, 1993.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3963, 1960.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUILHERME, M. R. et al. Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants. **Biochemical Pharmacology**, 2018.

GUO, S. et al. carbonization of corn stalk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, jul. 1999.

HU, B. et al. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 5414–5423, 28 Oct. 2008.

ISLAM, A. et al. fruit hulls for methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1–9, 2017a.

ISLAM, M. A. et al. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 237–244, 2017b.

ISLAM, M. A. et al. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 57–64, 2015.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 789–805, 2016.

JIMENEZ, Ricardo Sarti; DAL BOSCO, Sandra Maria; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, Oct. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500011&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 4 jan. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>.

JULIANO; Luciane Nóbrega; PACHECO; Sabrina Moro Villela **Apostila de Controle de Qualidade**. 2015. Disponível em: <https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/7/72/Apostila_CQT.pdf>. Acesso em 4 jan. 2019.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable**

Energy Reviews, v. 45, p. 359–378, 2015.

KARAGOZ, S.; BHASKAR, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: effect of rboh and csoh on product distribution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, John Wiley & Sons, Ltd., v. 80, n. 10, p. 1097–1102, 2005.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenolethoxylates, two representative textile chemicals, in water advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosp.**, V. 99, p. 1-18, 2014.

KARMAKAR, Samir R. Chemical Technology in the Pre-treatment Processes of Textiles. **Textile Science and Technology**, v. 12, p. 1-498, 1999.

KAZAK, O. et al. A novel red mud@sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. **Biochemical Pharmacology**, 2017. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28825175>>. Acesso em 4 jan. 2019.

KHUMALO, N. P. et al. Separation and Purification Technology Congo red dye removal by direct membrane distillation using PVDF / PTFE membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 211, n. September 2018, p. 578–586, 2019.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G. E DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 25, 78-82, 2002.

KUPFER, V. L. et al. PT. Synthesis and characterization of pecan nutshell-based adsorbent with high specific area and high methylene blue adsorption capacity. **Journal of Molecular Liquids**, p. 570-576, 2018.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANE, D. J. et al. Effect of hydrothermal carbonisation on the combustion and gasification behaviour of agricultural residues and macroalgae: Devolatilisation characteristics and char reactivity. **Energy & Fuels**, 2017.

LANG, Q. et al. Properties of hydrochars derived from swine manure by CaO assisted hydrothermal carbonization. **Journal of Environmental Management**, v. 233, n. June 2018, p. 440–446, 2019.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourization and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **J. of Biotech.**, v. 89, p.175-184, 2001.

LI, L. et al. Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2478–2492, 2013.

LI, Z. et al. Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous

carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 538, p. 28–35, 2018.

LIANG, X.; ZENG, M.; QI, C. One-step synthesis of carbon functionalized with sulfonic acid groups using hydrothermal carbonization. **Carbon**, v. 48, p. 1844–1848, May 2010.

LIBRA, J. a.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.-M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K.-H. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, jan 2011. ISSN 1759-7269.

LIMA, A.; et al. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de metileno. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação** – Universidade do Vale do Paraíba, 2007.

LIN, Y. et al. A Mechanism Study on Hydrothermal Carbonization of Waste Textile. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 9, p. 7746–7754, 2016.

LIN, Y. et al. Hydrothermal carbonization of typical components of municipal solid waste for deriving hydrochars and their combustion behavior. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 539–547, 2017.

LIU, J. et al. Effect of Swelling Pretreatment on Properties of Cellulose based Hydrochar. **Effect of Swelling Pretreatment on Properties of Cellulose based Hydrochar**. 2019. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b01640>>. Acesso em 4 jan. 2019.

LIU, Y.; MA, S.; CHEN, J. A novel pyro-hydrochar via sequential carbonization of biomass waste: Preparation, characterization and adsorption capacity. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, p. 187–195, 2018.

LOHRI, C. R. et al. Char fuel production in developing countries - A review of urban biowaste carbonization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1514–1530, 2016.

LONAPPAN, L. et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. **Waste Management**, v. 49, p. 537–544, 2016.

LOW, M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, v. 60, p. 267–312, 1960.

LU, X.; FLORA, J. R.; BERGE, N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology, Elsevier Ltd**, v. 154, p. 229–239, 2014. ISSN 09608524.

LU, X.; PELLECHIA, P. J.; FLORA, J. R. V.; BERGE, N. D. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology, Elsevier Ltd**, v. 138, p. 180–190, 2013.

MASEL, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. New York: **John**

Wiley & Sons, 1996. 804 p

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 6^a ed. [s.l.] McGraw Hill International, 2001.

MELO, C. A.; JUNIOR F.H. S.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O.P. **Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid**: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. Waste biomass Valor, 2016.

MENEGUCCI, F.; MARTELI, L. **Resíduos têxteis**: Análise sobre descarte e reaproveitamento nas indústrias de confecção. n. August, 2015.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, 45 (2007), pp. 1979 - 1988, 2007.

MIRABOUTALEBI, S. M. et al. Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. Process Safety and Environmental Protection, **Carbon**, v. 106, p. 191–202, 2017.

MITROPOULOS, A. C. Chemical Engineering Research and Design Graphene composites as dye adsorbents : Review. Chemical Engineering Research and Design, **Carbon**, v. 129, p. 75–88, 2017.

MOUNI, L. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 38–45, 2018.

NADU, T.; INVESTMENT, W. **Reverse osmosis and ion exchange go hand in hand** : textile dyeing without effluent. n. April, 2017.

NAKASON, K.; PANYAPINYOPOL, B.; KANOKKANTAPONG, V. Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 2, p. 184–193, 2018.

NEEDLES, H. L. **Textile fibers, Dyes, Finishes, and Processes**. Davis: Noyes Publications, 1986.

NIEBISCH, C. H.; FOLTRAN, C.; SERRA DOMINGUES, R. C.; PABA, J. Assessment of Heteroporus biennis secretion extracts for decolorization of textile dyes. **Int. Biodet. & Biodeg.**, v.88, p. 20-28, 2014.

NIZAMUDDIN, S. et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. December 2015, p. 1289–1299, 2017.

NOGUEIRA, G. D. R.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Hydrothermal carbonization of acerola (Malphigia emarginata D . C .) wastes and its application as an adsorbent. **Waste Management**, v. 95, p. 466–475, 2019.

NOVAIS, R. M. et al. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 783–794, 2018.

OLIVEIRA, T. C.; LIMA, J. F. A distribuição espacial da indústria têxtil no estado do Paraná. **Rev. FAE**, v. 20, n.1, p.171-184, 2017.

PARSHETTI, G. K.; CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. **Bioresource technology**, v. 161, p. 310–319, jun. 2014.

PARSHETTI, G. K.; CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. **Bioresource technology**, v. 161, p. 310–319, Jun. 2014.

PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 703–712, 2008.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, p. 1423–1436, 2010.

PEÑA-PICHARDO, P. et al. **Recovery of cotton fibers from waste Blue-Jeans and its use in polyester concrete**. v. 177, p. 409–416, 2018.

PERES, E. C. et al. Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 649–659, 2018.

PERKINS, W. S. **Textile Coloration and Finishing**. Durham: Carolina Academic Press, 1996.

PEZOTI JR., O. et al. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 4401–4407, 2014.

PEZOTI, O. et al. Percolation as new method of preparation of modified biosorbents for pollutants removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1305–1314, 2016.

PNUMA, Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Executive Summary Water Report. [S.l: s.n.], 2016. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/agencia/onumeioambiente/>> . Acesso em: 28 maio. 2019.

PRAWISUDHA, P.; NAMIOKA, T.; YOSHIKAWA, K. Coal alternative fuel production from municipal solid wastes employing hydrothermal treatment. **Applied Energy**, v. 90, n. 1, p. 298–304, 2012.

QADEER, R.; “Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nirtic acid medium”. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, V.293, p. 217-223, 2007.

QIAN, W. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, n. February, p. 300–306, 2018.

QUEIROZ, M. T. A.; LIMA, L. R. P.; ALVIM, L. B.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Gestão de resíduos na indústria têxtil e sua relação com a qualidade de água: Estudo de caso.

Iberoam. J. of Indust. Engin., v.8, n.15, p.114-135, 2016.

RAJORIYA, S. et al. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, 2017.

RANDVIIR, E. P. et al. **hydrothermally reduced textile waste and application within carbon-based electrodes** †. p. 11239–11252, 2019.

RATTANACHUESKUL, N. et al. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 164–172, 2017.

REDDY, P. M. K.; VERMA, P.; SUBRAHMANYAM, C. Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 500–508, 2016.

REZA, M. T.; BECKER, W.; SACHSENHEIMER, K.; MUMME, J. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. **Bioresource Technology, Elsevier Ltd**, v. 161, p. 91–101, 2014. ISSN 0960-8524.

REZA, M. T.; ROTTLE, E.; HERKLOTZ, L.; WIRTH, B. Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. **Bioresource Technology, Elsevier Ltd**, v. 182, p. 336–344, 2015. ISSN 0960-8524.

RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What 's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? **Chemical Engineering Journal**, n. August, 2016.

ROMÁN, S. et al. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 103, p. 78–83, nov. 2012.

ROMANO, M. S. et al. Novel carbon materials for thermal energy harvesting. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 1229–1235, mar. 2012.

RONIX, A. et al. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 4841–4849, 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: Wiley, 1984.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SALEM, V.; DE MARCHI, A.; MENEZES, F. G. **Beneficiamento Têxtil na Prática**. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005.

SALIMI, M. et al. Optimizing the Preparation of Meso- and Microporous Canola Stalk-Derived Hydrothermal Carbon via Response Surface Methodology for Methylene Blue

Removal. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12327–12338, 2017.

SANDIN, G.; PETERS, G.M. Environmental impact of textile reuse and recycling e A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 353–365, 2018.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S., “Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell”. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, p. 2281–2289, ago. 2009.

SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; FUERTES, A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3152–3159, jul. 2011.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, p. 151-195, 2011.

SINAG, A. Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. **Carbon**, v. 183, p. 366–372, 2016.

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

SOMASUNDARAN, P. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Taylor and Francis: **Carbon**, New York, 2006. v. 2047

SONG, W. et al. High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 550–557, 2015.

SUN, X.; LI, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble metal nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v.43, p.597-601, 2004.

TEKIN, K.; AKALIN, M. K. **The effects of water tolerant Lewis acids on the hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass**. p. 1–9, 2015.

TITIRICI, M. M. et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 4205–4212, 2007.

TITIRICI, M. M. et al. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6796–6822, 2012.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 72, 289-302, 1998.

VANKAR, P. S.; SHANKER, R.; VERMA, A. Enzymatic natural dyeing of cotton and silk

fabrics without metal mordants. **Carbon**, v. 15, p. 1441–1450, 2007.

VOLPE, M.; GOLDFARB, J. L.; FIORI, L. Hydrothermal carbonization of *Opuntia ficus-indica* cladodes: Role of process parameters on hydrochar properties. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 310–318, 2018.

WANG, Q.; LI, H.; CHEN, L.; HUANG, X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. **Carbon**, v. 39, p. 2211–2214, 2001.

WANG, Q.; LI, H.; CHEN, L.; HUANG, X. Novel spherical microporous carbon anode material for Li-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 153, p. 43–50, 2002.

WANG, Z. et al. Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, 2016.

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

XU, Q.; QIAN, Q.; QUEK, A.; AI, N.; ZENG, G.; WANG, J. Hydrothermal carbonization of macroalgae and the effects of experimental parameters on the properties of hydrochars. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 9, p. 1092–1101, 2013.

YUAN, Z. et al. Mesoporous activated carbons synthesized by pyrolysis of waste polyester textiles mixed with Mg-containing compounds and their Cr (VI) adsorption. **Colloids and Surfaces A**, v. 549, n. January, p. 86–93, 2018.

ZHANG, J. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on pyrophyllite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 267–271, 2015a.

ZHANG, L. et al. Effect of residence time on hydrothermal carbonization of corn cob residual. **BioResources**, v. 10, p. 3979–3986, 2015b.

ZHANG, L. et al. Hydrothermal Carbonization of Corncob Residues for Hydrochar Production. 2014.

ZHANG, Z. et al. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops & Products**, v. 42, p. 41–49, 2013.

ZHAO, L.; BACCILE, N.; GROSS, S.; ZHANG, Y.; WEI, W.; SUN, Y.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M.-M. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. *Carbon*, Elsevier Ltd, v. 48, n. 13, p. 3778–3787, 2010. ISSN 00086223.

ZHOU, Y. et al. SC. **Environmental Pollution**, 2019.

ZHU, G. et al. Characterization and pelletization of cotton stalk hydrochar from HTC and combustion kinetics of hydrochar pellets by TGA. **Fuel**, v. 244, n. November 2018, p. 479–491, 2019.

ZHU, X.; LIU, Y.; QIAN, F.; ZHOU, C.; ZHANG, S.; CHEN, J. Role of Hydrochar Properties on the Porosity of Hydrochar-based Porous Carbon for Their Sustainable Application. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 5, p. 833–840, 2015. ISSN 2168-0485.

