

ESTUDO SOBRE O POTENCIAL DA CORTIÇA REUTILIZADA NA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Janaina Patel Lazarini*, Jordana Westphal da Costa, Júlio Spézzia de Souza, Lucas Gabriel Alves, Rúbia Batista Viana, Valeska Francener da Luz e Vinícios Rosa Buzzi

Discentes do Curso Técnico em Química (Modalidade Integrado) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina - Câmpus Jaraguá do Sul

*E-mail: patellazarini@gmail.com

Claudio Mendes Cascaes* e Luciana Valgas de Sousa

Docentes do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina - Câmpus Jaraguá do Sul

*E-mail: claudio.cascaes@ifsc.edu.br

Resumo: *O objetivo da presente pesquisa foi investigar a capacidade de adsorção da cortiça funcionalizada e não funcionalizada em relação ao corante azul de metileno, uma vez que esse apresenta uma toxicidade aguda, bem como outros corantes que são usados em grande quantidade nas indústrias (principalmente têxteis), onde o tratamento do efluente nem sempre é totalmente eficaz. A cortiça testada como material adsorvente foi reutilizada a partir de rolhas de vedação de garrafas vinho, que foram trituradas e peneiradas para obtenção de granulometria padronizada (entre 60 e 20 Tyler superior a 20 Tyler). Os grãos de cortiça foram testados de duas formas: (a) apenas lavados e secos e (b) tratados quimicamente, para sua funcionalização e aumento da área superficial, buscando elevar a eficiência de adsorção. A partir desses grânulos, foram realizados testes de adsorção em batelada (em tubos de ensaio) com alguns parâmetros controlados e posteriormente foram realizados testes em sistema contínuo através de um filtro de leito poroso, para verificar a aplicação da cortiça em grande escala. Os testes mostraram que os grânulos menores (entre 20 e 60 Tyler) e tratados quimicamente foram mais eficientes na adsorção, apresentando uma eficiência de adsorção maior que 95%. A adsorção com cortiça não funcionalizada também foi muito eficaz, pois apresentou eficiências entre 78 % a 94 %, de modo que a cortiça mostrou indicações qualitativas e quantitativas de ser um ótimo material adsorvente, tanto quando funcionalizada ou não.*

Palavras-Chave: Cortiça. Adsorção. Corante. Azul de metileno.

Abstract: *The objective of this research was to investigate the ability to adsorption of cork in relation to Dye Blue methylene, since this presents an acute toxicity as well as other dyes, which are used in large amount in industries (mainly textiles), where the treatment of effluent is not always fully effective. Cork tested as material adsorbent was reused from Stoppers*

sealing bottle wine, which were crushed and sieved to obtain granulometry standardized (between 60 and 20 Tyler and top 20 Tyler). Grains of cork were tested in two ways: (a) only washed and dried and (b) chemically treated, for your functionalization and increase in the surface area, seeking increase the efficiency of adsorption. from these beads, tests were performed adsorption in batch (in test tubes) with some parameters controlled, and later out held testing system continuous through a filter bed porous, to check the application of cork in large-scale. tests showed that the smaller granules (from 20 to 60 Tyler) and chemically treated were more efficient in adsorption, presenting a efficiency of adsorption largest than 95 %. The adsorption with the unfunctionalized cork was also very effective as presented efficiencies between 78 % to 94 %, so that the cork showed signs qualitative and quantitative to be a great material adsorbent, both when functionalized or not.

Keywords: *Cork, adsorption, dye, methylene blue.*

1 INTRODUÇÃO

A cortiça é um material natural, proveniente das cascas do sobreiro *Quercus suber L*, árvore nativa da região do Mediterrâneo. Possui diversas características atrativas para diversos setores da indústria, como baixa densidade, leveza, elasticidade e capacidade de adsorção. Além destas características, o fato de não permitir a troca gasosa em seu interior, fez com que este material fosse o escolhido para vedar as garrafas de vinho, na forma de rolhas, evitando que a bebida oxide, tornando-se vinagre. (APCOR, 2016).

Anualmente, cerca de 201 mil toneladas de cortiça são extraídas e passam por processos industriais ao redor do mundo, sendo que Portugal assume a liderança desta produção, com 100 mil toneladas anuais. Sabe-se que a cortiça é utilizada por vários ramos da indústria, como componente de inúmeros produtos, porém, 72% do material extraído, é utilizado na indústria vinícola, como rolhas vedantes. Apenas em Portugal, são produzidas 40 milhões de rolhas diariamente, nas 670 empresas do país (APCOR, 2016).

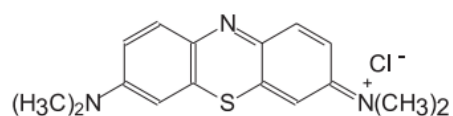
Apesar da cortiça ser ecológica e 100% reciclável, na maioria dos países, inclusive no Brasil, não há um descarte correto para tal material, como redes de coleta e transformação. Sendo assim, as rolhas utilizadas como vedantes, geralmente são descartadas no lixo comum, tendo como destino final, aterros sanitários e lixões. Quando isso ocorre, a cortiça assume danos potenciais ao meio ambiente, pois a partir da sua decomposição ou incineração, são liberados gases como CO₂ e CH₄, absorvidos durante sua “vida útil”, pela interação química dos reagentes (DIREITO, 2011).

Tendo em vista as propriedades singulares da cortiça, como sua grande área superficial e a possibilidade de potencializar essa característica a partir de uma funcionalização química, havendo modificações na sua estrutura permitindo uma melhor eficiência na adsorção, pretende-se realizar a adsorção do corante têxtil azul de metileno utilizando a cortiça natural e funcionalizada. Busca-se também, oferecer uma alternativa mais barata e ecológica para o tratamento de efluentes têxteis, colaborando na prevenção de problemas ambientais e na preservação dos sistemas aquíferos próximos a indústrias.

Tais efluentes necessitam de tratamento pois a indústria têxtil produz uma grande quantidade de resíduos líquidos, sendo que esses possuem composição bastante diversificada e heterogênea, apresentando: uma grande quantidade de sólidos suspensos, grandes concentrações de DQO, considerável quantidade de metais pesados (ex. Cr, Ni ou Cu) e compostos orgânicos clorados e surfactantes (YOKOYAMA, et al., 2005). Os corantes são utilizados para o tingimento de peças de roupa, devido sua boa estabilidade durante a lavagem. Porém, um grande volume desses corantes são solúveis em água e apresentam baixos níveis de fixação nas fibras, sendo evacuados junto com o efluente.

Um desses corantes têxteis é o azul de metileno, um composto orgânico, catiônico e aromático heterocíclico, quando em estado sólido é verde escuro, porém é solúvel em água, produzindo solução azul e inodora, com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar 319,85 g/mol. É amplamente utilizado pelos setores industriais, no tingimento de algodão, lãs e papéis. Sua fórmula estrutural pode ser observada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: AIROLDI et al., 2006.

A pesquisa teve como objetivo a diminuição da concentração do corante azul de metileno em soluções aquosas, a partir do fenômeno da adsorção, realizado pelos grânulos de cortiça, funcionalizados e não funcionalizados. Foram realizados testes em batelada, em que uma pequena massa dos materiais adsorventes eram mergulhadas nas soluções que continham o corante em concentrações conhecidas.

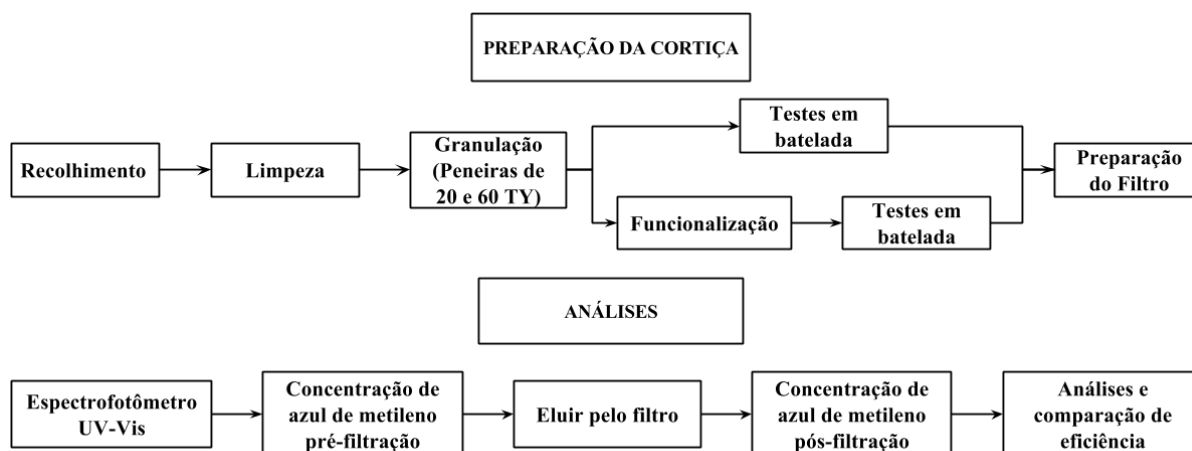
Para potencializar os grânulos de cortiça, metade do material total obtido da cortiça natural foi submetido ao processo de funcionalização, utilizando a metodologia abordada por Gomes. Ao passar por uma lavagem com ácido fosfórico e posterior aquecimento, o potencial de adsorção da cortiça é elevado, devido ao fato de que o ácido fosfórico possui característica dessecante, que retira as moléculas de água e aumentando o espaço entre os poros e consequentemente a sua área superficial.

Após os testes foram produzidos filtros de leito poroso com cortiça em colunas cromatográficas, havendo fluxo contínuo de azul de metileno para adsorção. Buscou-se com este procedimento, testar a eficiência da adsorção em maior escala, sendo uma alternativa a outros tratamentos realizados na indústria, como a osmose reversa, pois trata-se de um processo com menos custos, podendo também ser reaproveitado a partir do processo de dessorção, ideal para ser empregado no ramo industrial (NASCIMENTO et al, 2014).

2 METODOLOGIA

O potencial de adsorção da cortiça funcionalizada quimicamente e não funcionalizada, para adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa, foi analisado aplicando-se duas etapas de testes: (a) em batelada¹, para verificar a capacidade de adsorção e determinar as condições ótimas de algumas variáveis e (b) em operação contínua, confeccionando um filtro de leito poroso, para verificar a viabilidade desta aplicação. A concentração de corante foi analisada antes e depois do processo de adsorção, por meio da técnica de espectrofotometria de UV-Vis para averiguar a ocorrência e quantificar a adsorção. Esse processo pode ser melhor exemplificado na Figura 2.

Figura 2: Fluxograma da Metodologia de Preparação e Análise da Cortiça.



Fonte: Autores.

¹ Processo que utiliza-se um pequeno volume em várias amostras para se determinar as condições ótimas.

2.1 Preparação da Cortiça

As rolhas de cortiça utilizadas foram coletadas em diversos pontos da cidade de Jaraguá do Sul. A cortiça foi inicialmente preparada com a retirada da camada externa da rolha, constituída por um verniz, com o propósito desse não influenciar na adsorção. Ainda, a cortiça fora granulada e padronizada com a técnica de separação granulométrica, sendo utilizados dois tamanhos de grânulos para todas as análises posteriores, as maiores de 20 Tyler (0,85 mm) e as menores entre 20 e 60 Tyler (entre 0,8 a 0,250 mm).

Os grânulos já padronizados passaram por uma breve limpeza com água destilada, sendo secos a 50 °C, uma vez que nessa temperatura a cortiça não se degrada. E por fim, metade desses grãos passaram pelo processo de funcionalização, descrito no tópico 2.1.1.

2.1.1. Funcionalização da Cortiça

Para a realização da funcionalização da cortiça, fora utilizada a metodologia adaptada de Gomes et al. (2017), na qual procedeu-se através das seguintes etapas: 1) adicionar 20 mL de uma solução 50% (v/v) de ácido fosfórico, a cada 30 gramas de cortiça; 2) manter a mistura em aquecimento, cerca de 80°C, sob agitação magnética durante duas horas; 3) submeter a mistura a uma filtração a vácuo, realizando lavagens com água destilada para separação da fração ácida; 4) manter na estufa por uma hora a 100 °C, a fim de secá-la; 5) submeter o material à 380 °C na mufla, com taxa de elevação da temperatura de 12 °C por minuto, iniciando a partir dos 100 °C; 6) manter novamente na estufa por uma hora a 100 °C; 7) armazenar a cortiça no dessecador, para que não haja traços de umidade.

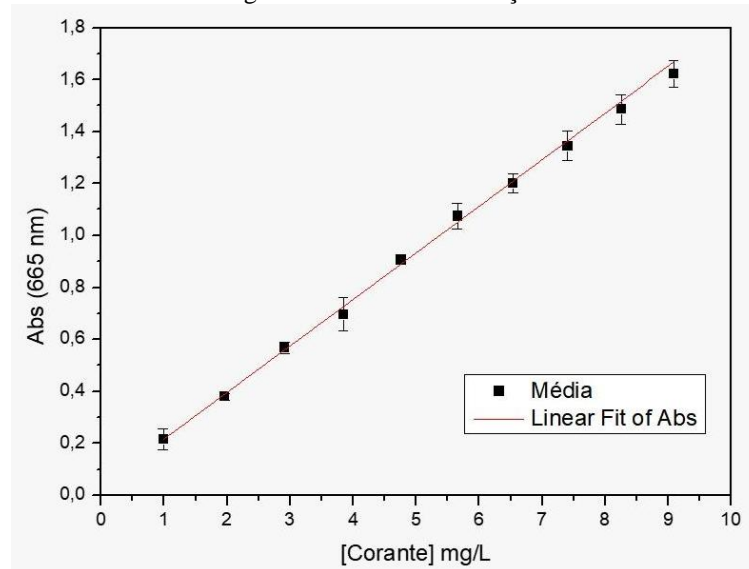
Este processo é realizado para proporcionar um aumento na capacidade de adsorção, uma vez que o tratamento com ácido fosfórico consiste na modificação em determinados parâmetros da cortiça, sendo um deles o aumento da área superficial - através do dessecamento da cortiça, a qual baseia-se na eliminação de água favorecendo maior área de interação para o adsorvato com o adsorvente - e a remoção de impurezas presente na cortiça.

2.2 Análise dos Dados

Com o intuito de analisar a variação da concentração do azul de metileno pré e pós adsorção, utilizou-se a técnica de espectrofotometria UV-Vis, no comprimento de onda de 665 nm, região na qual o corante mais absorve luz. A fim de obter uma confiabilidade nas análises, foi construída uma curva de calibração com padrão externo.

A curva de calibração (Figura 3) foi construída a partir de onze soluções aquosas padrões de azul de metileno com concentrações entre 1,96 a 9,91 mg.L⁻¹.

Figura 3: Curva de Calibração.



Fonte: Autores.²

Com a linearização da curva obtém-se a equação da reta ($y=179,40x + 0,03731$), sendo essa utilizada para pressupor um Limite de Quantificação³ ($3,49 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$) e determinar a concentração das soluções dos ensaios de adsorção.

Diante desses valores foram realizados ensaios de adsorção em batelada verificando os resultados com melhor precisão. Resultados de concentrações menores que o limite de detecção foram substituídos pelo valor do limite de detecção. Ainda, as eficiências de adsorção nestes casos foram consideradas maiores de 95 % pois não foi realizado um estudo aprofundado sobre a precisão analítica do equipamento, não sendo possível afirmar com confiabilidade que a cortiça adsorveu 100 % o azul de metileno.

2.3 Ensaios de Adsorção em Batelada

Foram realizados ensaios de adsorção em batelada com a cortiça funcionalizada e a não funcionalizada, com intuito de analisar a adsorção frente ao corante azul de metileno em função do tempo e da granulometria da cortiça, sendo realizados todos os ensaios em triplicata para uma melhor precisão. Foram realizados 18 ensaios com 25 mg de cortiça funcionalizada e 10 mL de solução aquosa de azul de metileno (concentração $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$) em cada, variando

² A curva de calibração foi elaborada em conjunto com professores e outros estudantes da instituição que também realizaram estudos sobre adsorção do corante azul de metileno.

³ Corresponde na prática a menor concentração da solução padrão, sendo excluído o branco (AMSTALDEN, 2010).

o tamanho dos grãos: maior que 20 Tyler e entre 20 e 60 Tyler, assim como o tempo de adsorção: 24, 48 e 72 horas. Como o azul de metileno apresenta certa degradação a luz, os frascos foram acondicionados em armazenamento protegido da luz. Para os ensaios com a cortiça não funcionalizada utilizou-se o mesmo procedimento descrito.

2.4 Produção do Filtro

Foram montados dois filtros, um para cada tipo de cortiça, de acordo com a metodologia a seguir: primeiro foi realizado o empacotamento da cortiça, sendo utilizada água destilada para auxiliar no processo. A coluna foi dividida em duas faixas de 10 cm cada, a inferior com cortiça de diâmetro menor (entre 20 e 60 Tyler) e a superior com um diâmetro maior (maior que 20 Tyler). Após o empacotamento foi eluído em fluxo descendente 65 mL de solução de azul de metileno com concentrações aproximadas de 50 mg.L^{-1} para cortiça funcionalizada e 150 mg.L^{-1} para não funcionalizada pelo filtro a uma vazão média de aproximadamente 1 mL.min^{-1} , buscando uma padronização do tempo de contato do adsorvente com o adsorvato.

Desta forma, ao realizar a filtração do azul de metileno em ambos os filtros a base de cortiça, foi possível equiparar os resultados. Após a eluição da solução de azul de metileno realizou-se uma análise no espectrofotômetro de UV-Vis, para determinar as concentrações, sendo comparadas com concentrações da solução inicial e quantificado a eficiência de adsorção dos filtros.

2.5 Testes Qualitativos

Visou-se com testes qualitativos avaliar superficialmente alguns aspectos referentes a saturação da cortiça, bem como o processo de dessorção⁴ e a possibilidade de utilizá-la para tratar outros corantes, além do azul de metileno. Para a saturação da cortiça, foi montado um filtro de leito poroso para cada tipo de cortiça, segundo o item 2.4, sendo reutilizado as cortiças que foram usadas em filtros produzidos anteriormente, a fim de verificar a continuidade na adsorção do corante azul de metileno.

Para a dessorção, as cortiças reutilizadas foram submetidas a uma lavagem com água destilada, A fim de determinar a dessorção do corante azul de metileno, visualmente. Para verificar a adsorção do corante alaranjado de metila pela cortiça, foi produzido um filtro de leito poroso com cortiça funcionalizada, no qual a detecção da adsorção também procedeu-se de maneira visual.

⁴ Fenômeno de retirada da(s) substância(s) adsorvida(s) ou absorvida(s) por outra(s).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Preparação da Cortiça

A preparação da cortiça gerou grânulos maiores de 20 Tyler (A) e entre 60 e 20 Tyler (B), da cortiça não funcionalizada e da cortiça funcionalizada (C), como pode ser observada na Figura 4, onde essas foram utilizadas nos ensaios em bateladas e nos filtros de leito poroso.

Figura 4: Cortiça Granulada

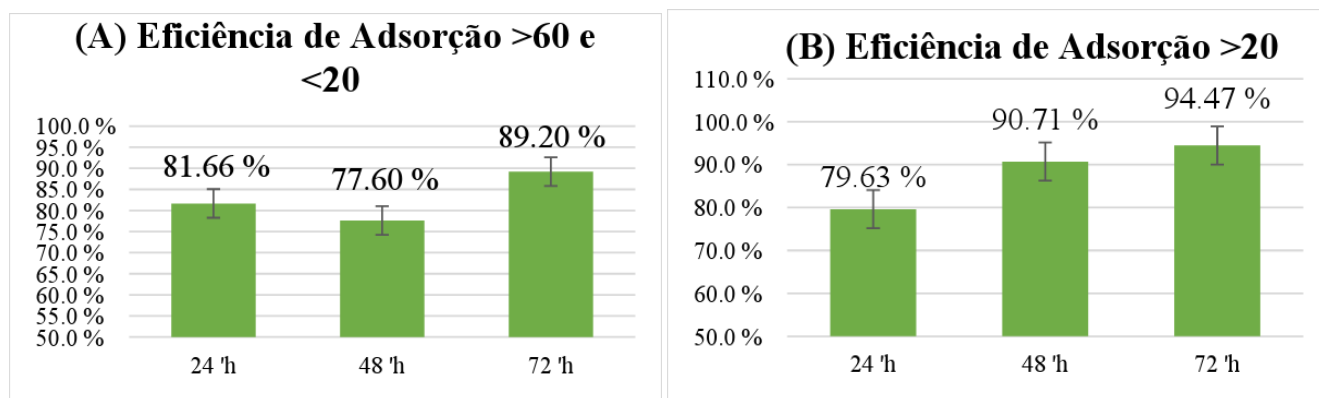


Fonte: Autores.

3.2 Ensaios de Adsorção em Batelada

Após realizar os ensaios em batelada com a cortiça não funcionalizada, foram obtidos os resultados dispostos na Tabela 1 (ANEXO 1). Na Figura 5 estão os Gráficos A e B, que representam, respectivamente as eficiências de adsorção da cortiça não funcionalizada com grânulos entre 60 e 20 Tyler e grânulos maiores que 20 Tyler, em função do tempo.

Figura 5: Gráficos da Eficiência de



Adsorção da Cortiça Não Funcionalizada.

Fonte: Autores.

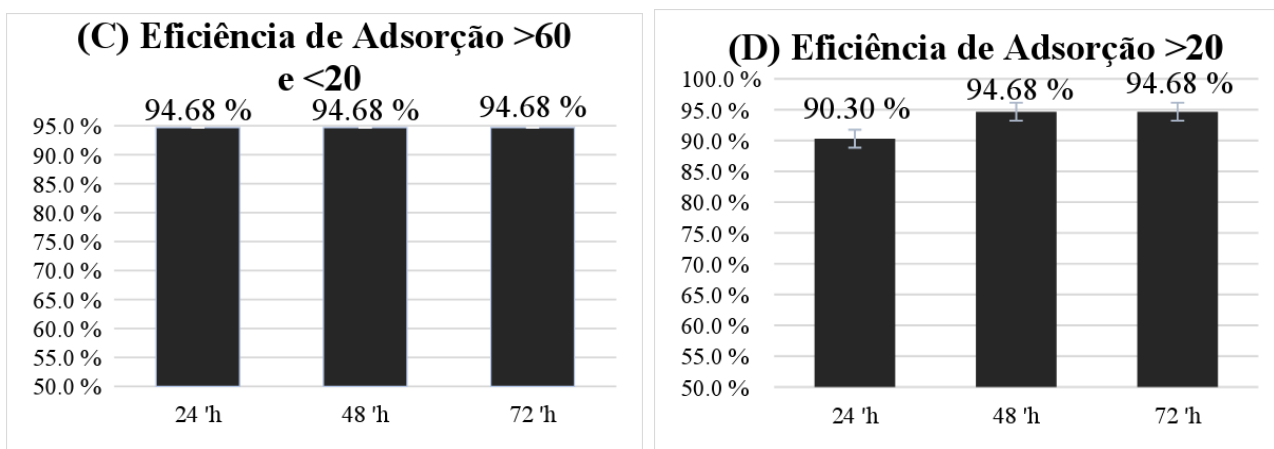
De acordo com a Figura 5, ao analisar a eficiência da cortiça não funcionalizada em relação a sua granulometria, pode-se notar que os grânulos maiores que 20 Tyler, de forma

geral, tiveram uma melhor eficiência quando comparados aos grânulos entre 60 e 20 Tyler, porém não foi encontrado um motivo viável para tal ocorrido, pois normalmente grânulos maiores apresentam uma área superficial menor, assim diminuindo a capacidade de adsorção. Entretanto, em contrapartida para os grânulos maiores que 20 Tyler, foi observado que a maior eficiência de remoção foi atingida em 72 horas, mas comparando com tempo de 48 horas, a variação foi baixa - cerca de 4 % - sendo assim, o tempo de adsorção pode variar, visto que a adsorção ocorre até que o equilíbrio entre adsorvato e adsorvente seja alcançado.

Para os grânulos de cortiça não funcionalizada, menores (entre 20 e 60 Tyler), em relação aos testes, tem-se como condição ótima para adsorção do adsorvato, o período de 72 horas, frente a eficiência de 89 %. No entanto, observa-se que durante o tempo de 24 horas e 48 horas o valor da eficiência diminuiu. Tal ocorrido pode ter algumas explicações, como: uma possível dessorção, visto que a dessorção é um estado de equilíbrio entre a fase líquida e o material adsorvente, ou erros com relação ao aparelho UV-Vis, como impurezas ou problemas de detecção no próprio aparelho. Por esses motivos não pode-se afirmar com certeza que a condição ótima de tempo é 72 horas, uma vez que os dados obtidos em 48 horas evidenciam variações.

Já os resultados dos ensaios de adsorção em batelada da cortiça funcionalizada, estão dispostos na Tabela 2 (ANEXO 1). Na Figura 6, estão os Gráficos C e D, que, respectivamente, representam as eficiência de adsorção da cortiça funcionalizada, com grânulos entre 60 e 20 Tyler e maiores que 20 Tyler, em função do tempo.

Figura 6: Gráficos de Eficiência de Adsorção da Cortiça Funcionalizada.



Fonte: Autores.

Com a variação da granulometria, nota-se que os grânulos entre 20 e 60 Tyler, tem uma pequena vantagem na eficiência quando comparado aos grânulos maiores que 20 Tyler, sendo

que tal fenômeno pode ser justificado, pois sabe-se que quanto menor a granulometria maior é a sua área superficial, conseqüentemente, maior a eficiência de adsorção. Ainda, para os grânulos maiores que 20 Tyler foi observado que a maior eficiência de remoção foi atingida em 48 horas, mas comparando com tempo de 24 horas, a variação foi baixa - cerca de 4,40 % - então o tempo de adsorção pode variar conforme o objetivo, economia de tempo ou maior eficiência. Já nos grânulos entre 20 e 60 Tyler foi em 24 horas, pois apresentou uma ótima eficiência de adsorção, sem mudanças nos demais tempos, talvez pela saturação da cortiça.

Os grânulos menores adsorveram, em 24 horas, acima de 94 % do corante azul de metileno presente na solução, já para a granulometria maior a eficiência de adsorção foi de 90%, também em 24 horas, averiguando assim que ambos os grânulos quando funcionalizados são muito eficazes.

Como já dito, a cortiça funcionalizada mostrou ser muito eficaz na adsorção, sendo que todas as amostras tiveram uma eficiência maior que 90 %. Porém a cortiça não funcionalizada também apresentou uma alta eficiência, sendo a menor de 78 %, entre 60 e 20 Tyler, e a maior, cerca de 95 %, com os grânulos maiores que 20 Tyler. A comparação entre os ensaios em batelada, podem ser visualizados na Figura 7, onde (A) consiste na solução de azul de metileno inserido em cada tubo Falcon (B) corresponde ao ensaio de 48 horas da cortiça não funcionalizada maior que 20 Tyler e (C) é referente ao ensaio de 48 horas da cortiça funcionalizada entre 20 Tyler e 60 Tyler.

Figura 7: Ensaio de Adsorção de 48h da Cortiça Funcionalizada e não Funcionalizada



Em vista dos resultados obtidos, nota-se que a cortiça é um material adsorvente eficaz, quando funcionalizada ou não. Após a análise dos resultados conclui-se que a cortiça já pode

ser utilizada como um adsorvente, depois de uma simples lavagem com água, sem precisar ser funcionalizada - dispensando maiores gastos de tempo e dinheiro - assim evitando a produção de rejeitos ácidos, uma vez que não há grandes diferenças de resultados entre os dois tipos de cortiça.

3.3 Filtro de Leito Poroso

Os testes da cortiça como material filtrante em um filtro de leito poroso, permitiram comprovar sua eficácia na aplicação em processo contínuo de tratamento de corantes têxteis, pois a natureza do material filtrante é um fator determinante. Todavia, para a produção do filtro de leito poroso de ambas as cortiças, averiguou-se que durante o assentamento dos grânulos com água, uma parte desses tornam-se sobrenadante ao filtro, uma vez que a densidade da cortiça é menor que a densidade da água, sendo possível visualizar tal fenômeno juntamente com o sistema do filtro na Figura 8. Entretanto, tal fenômeno não vem a ser um problema real, já que em aplicações em larga escala, a cortiça pode ser mantida presa com auxílios de membranas, por exemplo.

Figura 8: Filtro de Leito Poroso de Cortiça Funcionalizada (A) e não Funcionalizada (B).



Fonte: Autores.

Para o filtro a base de cortiça não funcionalizada, nota-se que com a passagem da solução de azul de metileno (concentração 150 mg.L^{-1}) os grânulos de cortiça tornam-se azuis devido ao processo de adsorção do corante têxtil. Após a total passagem da solução pelo

filtro, apurou-se uma alta eficácia do filtro, resultando em uma eficiência maior que 99 % para a cortiça não funcionalizada.

Já no filtro a base de cortiça funcionalizada, não averiguou-se uma mudança na coloração visual dos grânulos, contudo, com a passagem da solução de azul de metileno (concentração 50 mg.L^{-1}), percebe-se que a primeira eluição da amostra (Figura 8) já demonstra a eficácia do filtro em razão da coloração da solução. Ao término da filtração, analisou-se uma concentração final menor que o limite de detecção do espectrofotômetro UV-Vis. Portanto, a eficiência da cortiça funcionalizada para a remoção de azul de metileno é maior que 99 %.

Em ambos os filtros produzidos a solução de azul de metileno tornou-se incolor, devido adsorção deste pelo material adsorvente, corroborando que tanto a cortiça funcionalizada quanto a não funcionalizada interagem com o adsorvato, sendo que tal condição, pode ser expressa pelo fato de: o sistema de adsorção em um filtro de leito poroso contínuo, permite maior contato entre adsorvente e adsorvato, devido a maior área superficial disponível. A eficácia de cada filtro, pode ser visualizada na Tabela 3, onde é possível comparar a porcentagem de adsorção de ambos os filtros a partir da concentração inicial e final.

TABELA 3: Porcentagem de Adsorção dos Filtros Produzidos.

Material Adsorvente	Cortiça Não Funcionalizada	Cortiça Funcionalizada
Concentração Inicial (mg.L^{-1})	150	50
Concentração Final (mg.L^{-1})	<0,349*	<0,349*
Eficiência	99,77 %	99,30 %

*Valores abaixo do limite de detecção.

Fonte: Autores.

Em via de regra, de acordo com a Tabela 3 (filtro de leito poroso) juntamente com a Tabela 1 e 2 (testes em batelada) a cortiça funcionalizada deveria apresentar eficácia superior a cortiça não funcionalizada, dado que a funcionalização consiste na elevação da área superficial, mas em contrapartida, percebe-se que a eficácia da cortiça não funcionalizada equipara-se a da cortiça funcionalizada.

Levando em consideração esses aspectos, afirma-se a eficiência do filtro de leito poroso na adsorção do corante azul de metileno, uma vez que este possui condições operacionais mais eficazes, do ponto de vista técnico, pois a baixa vazão, permite maior tempo de interação entre o adsorvato e adsorvente. Entretanto, é preciso novos estudos para otimizar a vazão de trabalho do filtro. Todavia no funcionamento prático, o filtro de fluxo contínuo é mais eficaz devido a sua configuração para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção/dessorção.

3.4 Testes Qualitativos

Os testes qualitativos de dessorção do azul de metileno, evidenciaram que na cortiça funcionalizada não nota-se alterações visuais na coloração, demonstrando a não dessorção do azul de metileno. Entretanto, na cortiça não funcionalizada observou-se que a dessorção do corante, resulta da interação do adsorvato com a água destilada, e desta forma, o adsorvato para de interagir com a cortiça, sendo removido juntamente com a água destilada, tornando essa solução verde-azulada, conforme Figura 9.

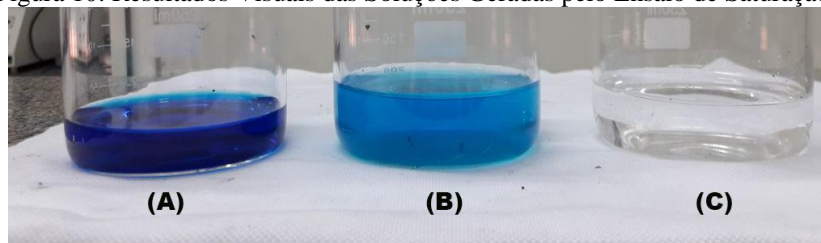
Figura 9: Coloração da água utilizada para a lavagem da cortiça não funcionalizada



Fonte: Autores.

Com os testes qualitativos da saturação da cortiça obteve-se resultados visuais que podem ser observados na Figura 10, que consiste em: (A) solução de azul de metileno; (B) solução de azul de metileno após passagem pelo filtro de cortiça não funcionalizada; (C) solução de azul de metileno após passagem pelo filtro de cortiça funcionalizada.

Figura 10: Resultados Visuais das Soluções Geradas pelo Ensaio de Saturação⁵.



Fonte: Autores.

⁵ Sendo: Solução (A): Solução de azul de metileno sem ser eluída nos filtros. Solução (B): Solução de azul de metileno após passagem pelo filtro de cortiça não funcionalizada. Solução (C): Solução de azul de metileno após passagem pelo filtro de cortiça funcionalizada.

Analisando a variação na coloração entre as soluções após passagem pelos filtros, Figura 10, percebe-se que a cortiça funcionalizada (C), possui melhor desempenho de adsorção ao ser utilizada várias vezes, devido a coloração pós filtração ser a mais próxima de solução livre de corante quando comparada a solução (B).

Tratando-se do teste de adsorção com o corante alaranjado de metila inicialmente, de acordo com a Figura 11, a adsorção demonstrou-se favorável (B), porém após certo tempo de operação a eficiência refreou-se (C).

Figura 11: Adsorção em Filtro de Leito Contínuo do Alaranjado de Metila.



Fonte: Autores.

A solução gerada no início da adsorção (B) apresentou elevada limpidez quando comparada a solução inicial (A). Já a solução gerada ao final da adsorção não apresentou uma diferença tão considerável em sua coloração quando comparada a solução inicial. Dois fatores determinantes podem ter promovido esta diferença na adsorção no decorrer do processo: o primeiro seria a possibilidade de ter ocorrido a saturação da cortiça funcionalizada durante a filtração. Outro fator a ser considerado é que o aumento da vazão, que foi forçado pela bomba de vácuo para agilizar o processo, pode ter reduzido a eficiência de adsorção. Com base nesses resultados, pode-se notar que possivelmente seria necessário um maior tempo de interação entre o alaranjado de metila e o adsorvente para que ocorresse a adsorção de forma eficiente.

3.5 Tratamento de Resíduos

Todos os resíduos foram devidamente tratados, como: os corantes os quais foram tratados com próprio filtro de leito poroso e a solução límpida adquirida pode ser descartada. Já os restos de cortiças utilizadas como adsorvente foram armazenadas em um recipiente especial para materiais sólidos contaminados e posteriormente enviados a uma empresa especializada. Foi gerado também um alto volume de resíduos ácidos provenientes do processo de funcionalização da cortiça, portanto os resíduos ácidos foram neutralizados

utilizando soluções básicas disponíveis no laboratório, como o hidróxido de cálcio, e posterior descarte.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a execução desta pesquisa, foi possível atingir bons índices de adsorção, concluindo que a cortiça - funcionalizada e não funcionalizada- é um bom material adsorvente. Sendo assim, o presente estudo se mostra importante para processos industriais, uma vez que a partir da reutilização da cortiça, pode-se remover corantes presentes em grandes volumes aquosos, como em efluentes, para uma pequena superfície.

Com os resultados obtidos, nota-se que a funcionalização da cortiça demanda altos gastos energéticos, além de gerar um volume considerável de resíduo ácido. Entretanto, quando comparado os valores de adsorção da cortiça funcionalizada e não funcionalizada, nota-se que há aumento na eficiência, mas não uma discrepância considerável nos resultados, o que leva a entender que a funcionalização não é um processo vantajoso para aplicação em larga escala.

Não obstante, a saturação da cortiça não funcionalizada é atingida com maior facilidade do que a saturação da cortiça que passa pelo processo de funcionalização o que tornar-se um agravante para sua utilização na indústria pois é necessário uma troca constante de material adsorvente no processo, a fim de garantir uma boa eficiência.

Nos filtros de leito poroso, destaca-se a necessidade de produzir um filtro totalmente prensado e fechado, para que os grânulos de cortiça não flodem. Além disso, destaca-se a necessidade em manter uma baixa vazão, a fim das moléculas do corante interagirem com o material adsorvente.

Ao verificar a eficiência do filtro contínuo de leito poroso nota-se a eficiência desse, considerando-o vantajoso, pois sua configuração permite o tratamento de grandes volumes de efluentes, além de que a baixa vazão constante favorece a interação entre adsorvato e adsorvente, aumentando o nível de eficiência do filtro. Para aplicação industrial, membranas devem ser aderidas ao filtro para impedir a formação de um sobrenadante.

Visto essas considerações, a escolha entre o material adsorvente, cortiça funcionalizada ou não funcionalizada, deve ser analisado com cuidado, avaliando o tipo de tratamento e o volume de corante a ser tratado, visando o tratamento mais rápido sem demasiadas trocas de material adsorvente. Para tal, a melhor opção é a cortiça funcionalizada, visto que esta tem um

processo de adsorção mais rápido e um ponto de saturação mais elevado do que a cortiça não funcionalizada.

Vale ainda salientar que para a funcionalização da cortiça em escala industrial, novos estudos devem ser realizados com o intuito de aprimorar os dados e os resultados. Um dos pontos a serem abordados por pesquisas futuras é a possível reutilização do ácido fosfórico ou diminuição de tal reagente, a fim de obter um melhor valor econômico e menor impacto ambiental. Além disso, para um maior aprofundamento do tema, sugere-se também a avaliação de saturação do leito de cortiça, assim como a sua vida útil durante o processo, e o custo final do leito filtrante, como produto utilizado em escala industrial pelo setor têxtil.

Finalmente, faz-se necessário a realização de estudos mais quantitativos referentes a dessorção, tratamento de mistura de corantes e saturação da cortiça. Entretanto, tem-se como destaque do presente trabalho a metodologia para a funcionalização da cortiça, a eficiência de adsorção do corante azul de metileno pelas cortiças funcionalizadas e não funcionalizadas, com diferentes granulometrias e a eficácia do filtro de leito poroso contínuo para o tratamento de grandes volumes de efluentes, evidenciando assim, sua empregabilidade em escala industrial.

REFERÊNCIAS

ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS. Rio de Janeiro: Puc, s/d. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10607/10607_4.PDF>. Acesso em: 24 nov. 2017.

AIROLDI, Cláudio. **O Emprego de Quitosana Quimicamente Modificada com Anidrido Succínico na Adsorção de Azul de Metileno.** Revista Química Nova, Vol. 29, No. 3, 501-506, 2006.

AMSTALDEN, Leonardo César. **Validação e protocolos em análises químicas.** Campinas: Conselho Regional de Química, 2010. Color. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/validacao_protocolos_analises_quimicas_2010.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2017.

APCOR, Associação Portuguesa da Cortiça. **Rolhas de cortiça.** Santa Maria de Lamas. 2016. 7 p. Disponível em: <http://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2016/09/CORTIÇA-Rolhas-de-Cortiça_PT.pdf>. Acesso em: 15 maio. 2017.

DIREITO, Daniel Gaspar. **A Indústria da Cortiça e o seu Potencial de Inovação.** Do Porto: Isep, 2011. Disponível em: <http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/2869/1/DM_DanielDireito_2011_MEQ.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2017.

GOMES, Juliana Patrício et al.. **Regeneração de Carvão Ativado obtido da flor de Abril (*Dillenia Indica L.*) utilizando NaOH**. PIC-QUIMI, Araquari, p. 01-15, 2017.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 255 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2017.

YOKOYAMA, L. et al.. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Química Nova, v. 29, n. 1, p. 11- 14, 2006.

ANEXOS

TABELA 1: Resultados dos Ensaios em Batelada da Cortiça Funcionalizada

Amostra	Granulometria	Tempo	Absorbância inicial	Concentração pré-adsorção (mg/L)	Absorbância pós-adsorção	Concentração pós-adsorção (mg/L)	Eficiência	Eficiência Média
1	> 20	24 h	1,215	6,564	0,094	0,349	94,68 %	90,30 %
2					0,225	1,043	84,11 %	
3					0,130	0,517	92,13 %	
4	> 20	48 h	1,215	6,564	0,033	0,349	94,68 %	94,68 %
5					0,017	0,349	94,68 %	
6					0,009	0,349	94,68 %	
7	> 20	72 h	1,215	6,564	0,058	0,349	94,68 %	94,68 %
8					0,024	0,349	94,68 %	
9					0,038	0,349	94,68 %	
10	> 60 e < 20	24 h	1,215	6,564	0,013	0,349	94,68 %	94,68 %
11					0,010	0,349	94,68 %	
12					0,005	0,349	94,68 %	
13	> 60 e < 20	48 h	1,215	6,564	0,002	0,349	94,68 %	94,68 %
14					0,030	0,349	94,68 %	
15					0,000	0,349	94,68 %	
16	> 60 e < 20	72 h	1,215	6,564	0,005	0,349	94,68 %	94,68 %
17					0,006	0,349	94,68 %	
18					0,005	0,349	94,68 %	

Fonte: Autores.

TABELA 2: Resultados dos Ensaio em Batelada da Cortiça Não Funcionalizada

Amostra	Granulometria	Tempo	Absorbância inicial	Concentração pré-adsorção (mg/L)	Absorbância pós-adsorção	Concentração pós-adsorção (mg/L)	Eficiência	Eficiência Média
1	> 20	24 h	1,170	6,314	0,212	0,974	84,58 %	79,63 %
2					0,482	2,479	60,74 %	
3					0,110	0,405	93,58 %	
4	> 20	48 h	1,170	6,314	0,168	0,726	88,51 %	90,71 %
5					0,068	0,349	94,47 %	
6					0,160	0,684	89,17 %	
7	> 20	72 h	1,170	6,314	0,057	0,349	94,47 %	94,47 %
8					0,047	0,349	94,47 %	
9					0,100	0,349	94,47 %	
10	> 60 e < 20	24 h	1,170	6,314	0,137	0,556	91,20 %	81,66 %
11					0,302	1,475	76,63 %	
12					0,296	1,442	77,16 %	
13	> 60 e < 20	48 h	1,170	6,314	0,184	0,818	87,05 %	77,60 %
14					0,211	0,968	84,67 %	
15					0,478	2,456	61,09 %	
16	> 60 e < 20	72 h	1,170	6,314	0,246	1,163	81,58 %	89,20 %
17					0,133	0,533	91,55 %	
18					0,100	0,349	94,47 %	

Fonte: Autores.

