Laura Cecilia Müller

# TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO UTILIZANDO ELEMENTOS FILTRANTES DE MADEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do título de mestre em Engenharia ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Luiz Sens Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Renata Iza Mondardo

Florianópolis 2016

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

Můller, Laura Cecilia Tratamento de água para abastecimento utilizando elementos filtrantes de madeira / Laura Cecilia Můller ; orientador, Maurício Luiz Sens ; coorientadora, Renata Iza Mondardo. - Florianópolis, SC, 2016. 141 p.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Inclui referências

Engenharia Ambiental. 2. Tratamento de Água. 3. Adsorção. 4. Elemento Filtrante. 5. Filtração de Água em Madeira. I. Sens, Maurício Luiz . II. Mondardo, Renata Iza . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL CENTRO IL CNOLOGICO.



#### "Tratamento de Água para Abastecimento Utilizando Elementos Filtrantes de Madeira"

#### LAURA CECILIA MÜLLER

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

#### MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Mauricio Vuiz Sen

(Orightador)

rof. Ramon Lucas Dalsasso, Dr.

e Carlos Cunha Petrus, Dr. Prot 10

Prof. Bruno Sc Ila F

Prof<sup>®</sup>. Maria El

el Hassemer, Dr.

FLORIANOPOLIS, SC - BRASIL

ABRIL/2016

Este trabalho é dedicado aos meus pais e às minhas irmãs pelo apoio e carinho em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde e pela minha família.

Aos meus pais pelo apoio em todos os momentos da minha vida, além de toda a minha família que mesmo de longe sempre esteve torcendo por mim.

As minhas irmãs pelas bagunças e conversas, e também pelo carinho e compreensão.

Ao professor Maurício Luiz Sens e Renata Iza Mondardo, pelas ideias, orientação e apoio durante toda a pesquisa.

Aos membros da banca examinadora, Professores: Ramon Lucas Dalsasso, Maria Eliza Nagel Hassemer, José Carlos Cunha Petrus e Bruno Segalla Pizzolatti, pela presença, e pelas contribuições para melhoria da dissertação.

Aos colegas do LAPOA: Alcione, Thyara, Juliana, Carolina, Tiago G., Tiago B., Fernando e Marcelo que sempre estavam disponíveis para discutir, ensinar e auxiliar.

Aos estagiários: Agnes, Filipe, Luiza, Bruna, Julia, Fernanda, Giselle, Leonardo, Ana Maria, Arthur e William, pela ajuda nos experimentos, além dos conselhos, e tentativas de tranqüilizar os momentos turbulentos, com bom humor contagiante, aprendi muito com vocês.

As queridas Alice, Ana Clara, Camila, Debora e Karen, pela amizade, paciência e carinho.

Aos colegas da graduação e pós-graduação, que durante os momentos bons e não tão bons, estavam uns apoiando aos outros. E em especial aos que compareceram na qualificação e defesa da dissertação.

Aos professores e Servidores da UFSC e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, assim como para minha formação.

As surpresas da vida.

#### **RESUMO**

A presente pesquisa investiga a aplicação das madeiras Pinus elliottii (pinus) e Drepanostachyum falcatum (bambu) como elementos filtrantes no tratamento de água para abastecimento descentralizado. Essa linha de pesquisa é inovadora, visto que existem poucas publicações sobre esse assunto a nível mundial. Esse trabalho busca dar continuidade a outros estudos sobre filtração em madeira, realizados no Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os experimentos foram realizados envolvendo as seguintes etapas: 1) Caracterização das espécies por imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); 2) Ensaios de adsorção do azul de metileno em serragem; 3) Ensaios de filtração frontal, aplicando as espécies pinus e bambu como elementos filtrantes. Os resultados demonstraram que as dimensões das estruturas que permitem a passagem de água na madeira pinus são menores que no bambu. O valor estimado do pH de carga superficial da serragem de pinus foi de 4,9 e do bambu de 5,9, o que indica que para adsorção de substâncias catiônicas o pH da solução deve ser maior que o pH de carga superficial do adsorvente a ser utilizado. A máxima capacidade adsortiva estimada para adsorção do azul de metileno em serragem do pinus foi de 47 mg L<sup>-1</sup> e do bambu de 38 mg L<sup>-1</sup> a 35 °C e pH 6,5. Ambos os adsorventes testados seguem o modelo cinético de pseudosegunda ordem e o modelo da isoterma de Langmuir. Sendo o processo de adsorção favorável segundo o fator de separação ( $0 < R_L < 1$ ) obtido pelos parâmetros de Langmuir. Segundo o modelo de Arrhenius, a energia de ativação (88 kJ mol<sup>-1</sup>) obtida para o adsorvente pinus representa um processo químico. Os elementos filtrantes de pinus promoveram maior remoção de turbidez (de 88 % a 98 %) quando comparado aos de bambu (máxima de 98 %). com turbidez máxima de 2,2 uT para o pinus. Isso possivelmente ocorreu devido ao menor diâmetro das estruturas anatômicas do pinus quando comparado ao bambu. Observou-se passagem de substâncias orgânicas para a água produzida pelos elementos filtrantes, por meio das análises de absorbância ( $\lambda = 254$  nm) (aumento de até 428 %) e COT (aumento de até 3280 %). O comprimento dos elementos filtrantes influenciou na qualidade da água produzida pelo bambu, o que não ocorreu na madeira pinus, fato que pode ser explicado pela diferença entre as estruturas

anatômicas que promovem a retenção de turbidez, no pinus (margos, pontoações e traqueídeos), e no bambu (vasos metaxilema). Por fim, o pinus foi o elemento filtrante que apresentou melhor eficiência na remoção de turbidez, e também nos ensaios de adsorção do azul de metileno nesta pesquisa.

**Palavras-chave:** Tratamento de Água, Adsorção, Elemento Filtrante, Filtração de Água em Madeira.

#### ABSTRACT

This research investigates the use of wood Pinus elliottii (pine) and Drepanostachyum falcatum (bamboo) as filter elements in decentralized water supply treatment. This line of research is innovative, since there are few publications on this subject worldwide. This work aims to continue further studies of filtration in wood, carried out in the Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA), in Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). The experiments were performed in the following steps: 1) Characterization of species by images obtained by scanning electron microscopy (SEM); 2) Methylene blue adsorption tests on sawdust; 3) Front flow filtration tests, applying the pine and the bamboo as filter elements. The results showed that the dimensions of the structures that allow the passage of water in the pine are smaller than in the bamboo. The estimated value of the zero charge pH of pine sawdust was 4.9 and of bamboo 5.9, indicating that for adsorption of cationic substances the pH of the solution must be greater than the zero charge pH of the adsorbent to be used. The maximum adsorption capacity estimated for methylene blue adsorption in pine sawdust was 47 mg  $L^{-1}$ and 38 mg  $L^{-1}$  in bamboo at 35 °C and pH 6.5. Both absorbent tested follow the kinetic model of pseudo second order and the Langmuir isotherm model. The adsorption process is favorable according to the separation factor (0 < RL < 1) obtained by the Langmuir parameters. According to the Arrhenius model, the activation energy (88 kJ mol<sup>-1</sup>) obtained for the adsorbent pine represents a chemical process. The pine filter elements promote higher turbidity removal (88 % to 98 %) when compared to the bamboo's (maximum 98%), with a maximum turbidity of 2.2 NTU for pine. This possibly occurred due to the smaller diameter of the anatomical structures of pine compared to bamboo. It was observed the passage of organic substances to the water produced by the filter elements through analysis of absorbance ( $\lambda = 254$  nm) (increase of up to 428 %) and TOC (increase of up to 3280 %). The length of the filter elements influenced the quality of water produced by the bamboo, which did not occur in the pine wood. This can be explained by the difference between the anatomical structures that promote the retention of turbidity in pine (Margos, pits and tracheids) and in the bamboo (metaxylem vessels). Finally, the pine filter element showed the best efficiency in the removal of turbidity, and also in the methylene blue adsorption experiments in this study.

**Keywords:** Water Treatment, Adsorption, Filter Element, Water Filtration in Wood.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos diversos tipos de filtração	28
Figura 2 - Mecanismos de retenção de partículas em membranas	de
filtração.	31
Figura 3 – Características dos processos de separação por membranas	31
Figura 4 – Filtração tangencial e frontal	32
Figura 5 – Desenvolvimento do caule	41
Figura 6 – Desenho esquemático da anatomia do tronco de u	ma
angiosperma	42
Figura 7 – Anatomia de uma conífera não pinácea (esquerda)	) e
angiosperma (direita)	43
Figura 8 – Imagens da estrutura anatômica do pinus	.44
Figura 9 – Pontoações nas paredes dos traqueídeos	45
Figura 10 – Estrutura da pontoação, torus e margo de conífera	45
Figura 11 – Estrutura do colmo do bambu	47
Figura 12 – Corte transversal no nó do bambu	48
Figura 13 – MEV das madeiras caixeta (1), guarapuvu (2) e pinus	(3)
respectivamente com ampliações de X50 (a) e X500 (b)	50
Figura 14 – Fluxograma das fases da metodologia da pesquisa	55
Figura 15 – Folhas e ramos de <i>Pinus elliottii</i> com e sem casca	57
Figura 16 – Agitador orbital tipo Shaker Cientec CT-712R	61
Figura 17 – Preparação da madeira fragmentada	62
Figura 18 – Esquema do ensaio para determinação do pH <sub>rcz</sub>	63
Figura 19 – Esquema do ensaio de determinação do tempo de equilíbr	rio.
	64
Figura 20 – Esquema do ensaio para caracterização cinética	i e
termodinâmica da adsorcão	65
Figura 21 – Esquema de funcionamento do sistema piloto inicial	66
Figura 22 – Fixação da madeira no sistema piloto inicial	67
Figura 23 – Esquema de funcionamento do sistema piloto final	67
Figura 24 – Fixação da madeira no sistema piloto final	68
Figura 25 – Diâmetros dos elementos filtrantes de pinus e bambu	72
Figura 26 – Superfície do pinus – Microscopia ótica	73
Figura 27 – Superfície do pinus – MEV	.74
Figura 28 – Corte longitudinal do pinus – MEV	74
Figura 29 – Superfície do bambu – Microscopia ótica	75
Figura 30 – Superfície da parede do colmo do bambu – MEV	76
Figura 31 – Superfície do bambu e ampliação do par vaso metaxilem	a –
MEV	76

Figura 32 - Superfície do nó da madeira bambu (corte) - Microscopia
ótica
Figura 33 – Cortes tangencial do diafragma do bambu – Microscopia ótica
Figura 34 - Corte longitudinal do diafragma do bambu e ampliação -
MEV77
Figura 35 - Corte longitudinal da parede do colmo do bambu e
ampliação – MEV
Figura 36 - Imagens do pinus - Medição e contagem de poros - MEV79
Figura 37 – Imagens do bambu – Medição e contagem de poros – MEV
Figura 38 – Curva pH da serragem de pinus e hambu 81
Figura 30 – Cinética de adsorcão do azul de metileno – Pinus 82
Figura 40 – Cinética de adsorção do azul de metileno – Bambu 83
Figure 41 Cinétice de pseudoprimeire ordem Dinus [AM] = 100
$mg L^{-1}$
Figura 42 – Cinética de pseudosegunda ordem – Pinus – $[AM]_i = 100$
$\operatorname{mg} L^{-1}$
Figura 43 – Cinética de pseudoprimeira ordem – Bambu – $[AM]_i = 100$
$mgL^{-1}$
Figura 44 – Cinética de pseudosegunda ordem – Bambu – $[AM]_i = 100$
$mg L^{-1}$
Figura 45 – Difusão intrapartícula – Pinus – $[AM]_i = 100 \text{ mg } \text{L}^{-1}$
Figura 46 – Difusão intrapartícula – Bambu – $[AM]_i = 100 \text{ mg L}^{-1} \dots 88$
Figura 47 – Gráfico de Arrhenius para adsorcão de azul de metileno 91
Figura 48 – Gráfico de Evring para adsorção de azul de metileno 91
Figura 49 – Isoterma de adsorcão do azul de metileno em pinus
Figura 50 – Isoterma de adsorção do azul de metileno em bambu 94
Figura 51 – Membranas de filtração e soluções obtidas após 150 min de
tempo de contato com a serragem
Figura 52 – Galho do pinus com resina e água de preservação
Figura 53 – Taxa de filtração ( $m^3 m^{-2} d^{-1}$ ) – Pinus Ensaio I – Diferentes
pressões aplicadas
Figura 54 – Turbidez (uT) – Pinus Ensaio I – Diferentes pressões
aplicadas
Figura 55 – Cor aparente (uH) – Pinus Ensaio I – Diferentes pressões
aplicadas
Figura 56 – MEV do elemento filtrante colmatado (região superior) –
Pinus Ensaio I
Figura 57 – Superfície de Resposta – Taxa de filtração ( $m^3 m^{-2} d^{-1}$ ) –
Pinus Ensaio II

Figura 58 - Superfície de Resposta - Remoção de turbidez (%) - Pinus
Ensaio II
Figura 59 - Superfície de Resposta - Remoção de cor aparente (%) -
Pinus Ensaio II
Figura 60 - Superfície de Resposta - Remoção de cor verdadeira (%) -
Pinus Ensaio II
Figura 61 – Superfície de Resposta – Remoção de absorbância 254 nm
(%) – Pinus Ensaio II
Figura 62 – MEV da superfície do elemento filtrante colmatado – Pinus
Ensaio II
Figura 63 – Água de preservação do bambu 109
Figura 64 – Taxa de Filtração $(m^3 m^{-2} d^{-1})$ – Bambu – Análise a cada 10
mL – Diferentes pressões aplicadas
Figura 65 - Turbidez (uT) - Bambu - Análise a cada 10 mL -
Diferentes pressões aplicadas
Figura 66 – Amostras usadas para os experimentos de filtração 20 psi
111
Figura 67 – Taxa de Filtração (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ), Turbidez (uT) e Cor aparente
(uH) – Análise a cada 10 mL – Pressão de 20 psi – Bambu sem mancha
111
Figura 68 - Cor aparente (uH) - Bambu - Análise a cada 10 mL -
Diferentes pressões aplicadas
Figura 69 - Cor verdadeira (uH) - Bambu - Análise a cada 30 mL -
Diferentes pressões aplicadas
Figura 70 – pH – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes pressões
aplicadas
Figura 71 - Temperatura (°C) - Bambu - Análise a cada 30 mL -
Diferentes pressões aplicadas
Figura 72 – Condutividade ( $\mu$ S cm <sup>-2</sup> ) – Bambu – Análise a cada 30 mL –
Diferentes pressões aplicadas
Figura 73 – Absorbância 254 nm – Bambu – Análise a cada 30 mL –
Diferentes pressões aplicadas
Figura 74 – COT (mg L <sup>-1</sup> ) – Bambu – Análise a cada 30 mL –
Diferentes pressões aplicadas
Figura 75 – Taxa de filtração $(m^3 m^{-2} d^{-1})$ – Bambu – Análise a cada10
mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante
Figura 76 - Turbidez (uT) - Bambu - Análise a cada 10 mL -
Diferentes comprimentos de elemento filtrante
Figura 77 - Cor aparente (uH) - Bambu - Análise a cada 10 mL -
Diferentes comprimentos de elemento filtrante 119

Figura 78 - Cor verdadeira (uH) - Bambu - Análise a cada 30 mL -Figura 79 - pH - Bambu - Análise a cada 30 mL - Diferentes comprimentos de elemento filtrante......120 Figura 80 - Temperatura (°C) - Bambu - Análise a cada 30 mL -Figura 81 – Condutividade ( $\mu$ S cm<sup>-2</sup>) – Bambu – Análise a cada 30 mL – Figura 82 - Absorbância 254 nm - Bambu - Análise a cada 30 mL -Figura 83 – COT (mg L<sup>-1</sup>) – Bambu – Análise a cada 30 mL – Figura 84 – Superfície de elemento filtrante de bambu colmatado.....124 Figura 85 - Interface do cerne e alburno da madeira pinus - microscopia Figura 86 - Interface do cerne e alburno da madeira pinus - MEV .....139 Figura 87 – Teste de saturação do microfiltro de fibra de vidro ......140

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das principais isotermas de adsorção com
respectivas fórmulas e linearizações
Tabela 2 – Principais diferenças entre monocotiledôneas e
dicotiledôneas
Tabela 3 – Parâmetros de controle, métodos analíticos e equipamentos
utilizados nos ensaios de filtração e de adsorção54
Tabela 4 – Peneiras granulométricas utilizadas
Tabela 5 - Pressões aplicadas e parâmetros de qualidade de água
analisados, nos experimentos de filtração frontal em pinus - Ensaio I. 69
Tabela 6 – Níveis das variáveis para as condições iniciais aplicadas no
sistema piloto
Tabela 7 – Delineamento do composto central rotacional 2 <sup>2</sup> + 4 axiais
com triplicata no ponto central para as condições iniciais aplicadas no
sistema piloto
Tabela 8 – Medição dos poros das espécies aplicadas como elementos
filtrantes
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para adsorção do azul de metileno em
pinus
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos para adsorção do azul de metileno em
bambu
Tabela 11 - Parâmetros calculados a partir do modelo de difusão
intrapartícula – Pinus
Tabela 12 - Parâmetros calculados a partir do modelo de difusão
intrapartícula – Bambu
Tabela 13 – Parâmetros termodinâmicos de ativação
Tabela 14 - Parâmetros calculados por modelos de isotermas de
Langmuir e Freundlich - Pinus
Tabela 15 - Parâmetros calculados por modelos de isotermas de
Langmuir e Freundlich - Bambu
Tabela 16 – Média de condutividade, absorbância e COT – Pinus Ensaio
I
Tabela 17 - Resultados de aumento de COT (%) nos experimentos -
Pinus Ensaio II 107
Tabela 18 - Coeficiente de determinação das curvas do teste de
saturação do microfiltro de fibra de vidro141

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a Area superficial do elemento filtrante (m<sup>2</sup>)
- A Fator pré-exponencial  $(min^{-1})$
- AB Água Bruta Sintética
- $a_b Area$  superficial do elemento filtrante de bambu(m<sup>2</sup>)
- ABS Absorbância no comprimento de onda  $\lambda$  (adimensional)
- AD Adsorvente
- A<sub>m</sub>- Área média dos poros (mm<sup>2</sup>)
- AM Azul de Metileno
- AP Água Produzida por Filtração Frontal
- $A_p Area de cada poro (mm^2)$
- $a_p$  Área superficial do elemento filtrante do pinus (m<sup>2</sup>)
- A<sub>ps</sub> Área porosa da superfície (mm<sup>2</sup>)
- ASTM American Society for Testing and Materials
- $A_t$ Área da superfície da amostra (mm<sup>2</sup>)
- BET Brunauer, Emmet, e Teller

C – Ponto de interseção com o eixo y, se refere a espessura da camada limite (mg g $^{\text{-1}}$ ).

 $C_{AB}$  – Concentração da substância na água bruta (mg L<sup>-1</sup>)

 $C_{ABS}$  – Concentração da substância que absorve luz (mol  $L^{-1}$ )

- $C_e$  Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg  $L^{-1}$ )
- $C_f$  Concentração final de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>)
- $C_i$  Concentração inicial de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>)

COT - Carbono Orgânico Total

- $C_p$  Concentração da substância no permeado (mg L<sup>-1</sup>)
- D-Diâmetro dos poros (mm)
- d<sub>e</sub> Diâmetro externo do bambu (m)
- d<sub>i</sub> Diâmetro interno do bambu (m).
- D<sub>m</sub> Diâmetro médio dos poros (mm)
- d<sub>sp</sub> Diâmetro da superfície filtrante do pinus
- $E_a$  Energia de ativação (J mol<sup>-1</sup>)
- h Constante de Planck (6,62607 .  $10^{-34}$  J s)

- $k_1$  Constante cinética de pseudoprimeira ordem (h<sup>-1</sup>)
- $k_2$  Constante cinética de pseudosegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)
- $k_b$  Constante de Boltzmann (1,38065 .  $10^{\text{-}23}\,\text{J}\;\text{K}^{\text{-}1})$
- k<sub>c</sub> Constante cinética da adsorção
- K<sub>f</sub> e n<sub>f</sub> Constantes da isoterma de Freundlich
- $k_{in}$  Constante de equilíbrio de difusão intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>)
- $K_L$  Constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>)
- K<sub>s</sub> e n<sub>s</sub> Constantes da isoterma de Sips
- LAPOÁ Laboratório de Potabilização das Águas UFSC
- LCME Laboratório Central de Microscopia Eletrônica UFSC
- m<sub>a</sub> Massa de adsorvente (g)
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- m<sub>m</sub> Massa da amostra de madeira (g)
- n Porosidade (%)
- N<sub>p</sub> Número de poros
- pH<sub>f</sub> pH Final
- pH<sub>i</sub> pH Inicial
- pH<sub>PCZ</sub> pH no ponto de carga zero
- q Taxa de filtração ( $m^3 m^{-2} d^{-1}$ )
- $Q Vazão (m^3 d^{-1})$
- $Q_a$  Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g<sup>-1</sup>)
- $Q_e$  Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg  $g^{\text{-1}})$
- $Q_{max}$  Quantidade máxima adsorvida (mg g<sup>-1</sup>)
- $Q_t$  Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>)
- R Constante universal dos gases (8,31441 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)
- $R_f$  Rejeição de substância na filtração (%)
- R<sub>L</sub> Fator de separação da adsorção
- rpm Rotação por minuto
- T Temperatura (°C ou K)
- t Tempo (h ou min)
- UFSC Universidade Federal de Santa Catarina
- uH Unidade Hazen

- uT Unidade de Turbidez
- UV Ultravioleta
- V Volume de solução (L)
- VIS Visível
- $V_m$  Volume da amostra de madeira (m<sup>3</sup>)
- x Comprimento do caminho ótico (cm)
- $\Delta G^*$  Energia livre de Gibbs de ativação (kcal)
- $\Delta H^*$  Entalpia de ativação (kcal)
- $\Delta S^*$  Entropia de ativação (kcal K<sup>-1</sup>)
- $\epsilon$  Coeficiente de absorção molar (L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)
- $\lambda$  Comprimento de onda (nm)
- $\phi$  Densidade aparente (g m<sup>-3</sup>)

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	.25
1.1	OBJETIVOS	. 26
1.1.1	Objetivo Geral	. 26
1.1.2	Objetivos Específicos	. 26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.27
2.1	TRATAMENTO DE ÁGUA	. 27
2.1.1	Filtração	. 27
2.2	ADSORÇÃO	. 33
2.2.1	Isotermas de adsorção	. 35
2.2.2	Parâmetros cinéticos	. 37
2.2.3	Variação da adsorção com a temperatura	. 38
2.3	ASPECTOS RELEVANTES SOBRE A ESTRUTURA	DA
MADEI	RA	. 39
2.3.1	Porosidade da Madeira	. 41
2.3.2	Madeiras em estudo	. 43
2.4	FILTRAÇÃO EM MADEIRA	. 49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	.53
3.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	. 53
3.2	PARÂMETROS DE CONTROLE	. 53
3.3	AMOSTRAS DAS ESPÉCIES DE PINUS ELLIOTTII	Е
DREPAI	NOSTACHYUM FALCATUM	. 57
3.3.1	Pinus elliottii	. 57
3.3.2	Drepanostachyum falcatum	. 58
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES PINUS ELLIOTTII	Е
DREPAI	NOSTACHYUM FALCATUM	. 58
3.4.1	Microscopia ótica	. 58
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	. 58
3.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	. 60
3.5.1	Preparação do adsorvente	. 61
3.5.2	Determinação do ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> )	. 63
3.5.3	Cinética da adsorção	. 63
3.5.4	Isotermas e termodinâmica de adsorção	. 64
3.6	ENSAIO DE FILTRAÇÃO FRONTAL	. 65
3.6.1	Preparação da água bruta sintética	. 65

3.6.2	Sistema piloto de filtração frontal	65
3.6.3	Preparação dos elementos filtrantes de Pinus elliottii	68
3.6.4	Preparação dos elementos filtrantes de bambu	71
3.6.5	Parâmetros de controle da filtração frontal	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA	DE
VARRE	EDURA	73
4.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	80
4.3	FILTRAÇÃO FRONTAL EM PINUS ELLIOTTII – ENSAIO I	96
4.4	FILTRAÇÃO FRONTAL EM PINUS ELLIOTTII – ENSAIO II 1	01
4.5	FILTRAÇÃO FRONTAL EM DREPANOSTACHYUM FALCAT	UM
	108	
5	CONCLUSÕES1	25
6	RECOMENDAÇÕES1	29
	REFERÊNCIAS1	31
	APÊNDICES1	.39

# 1 INTRODUÇÃO

Com a identificação de patógenos e a descoberta de outros subprodutos da desinfecção, além das várias substâncias químicas que são encontradas nas águas naturais, como os chamados contaminantes emergentes, o tratamento de água para abastecimento se torna um desafio. Essas substâncias, quando consumidas podem causar problemas de saúde crônicos ou agudos.

Em locais não atendidos por sistemas convencionais essa questão se torna ainda mais preocupante, visto que essas comunidades geralmente coletam a água para consumo de fontes naturais, e a utilizam sem qualquer tipo de tratamento.

No mundo, 748 milhões de pessoas ainda não têm acesso a uma fonte de água potável. Destes, quase 173 milhões dependem da água de superfície não tratada, e mais de 90 % vivem em áreas rurais (WHO; UNICEF, 2014).

Geralmente, a não disponibilidade de sistema de abastecimento convencional se deve a inviabilidade econômica (FUNASA, 2006). Assim, é necessária a implantação de sistemas descentralizados ou individuais de tratamento de água, com o principal objetivo de proteção a saúde humana.

A escolha desse tratamento deverá levar em consideração a qualidade da água captada, assim como o custo da implantação e operação do sistema. As opiniões e costumes da comunidade em que o sistema será implantado também devem ser analisados (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Dentre os possíveis sistemas de tratamento que podem ser implantados nestas localidades, destacam-se os sistemas de filtros lentos, que são de fácil operação e manutenção; E os sistemas de filtração por membranas, que demandam energia elétrica para bombeamento da água, e também necessitam de pessoal especializado para manutenção do sistema.

Nesse contexto, a filtração em madeira foi estudada por Corrêa (2002), Emmendoerfer (2013), Müller (2013), Sens; Emmendoerfer; Müller (2013) (LAPOÁ – UFSC) e Boutilier et al. (2014) (MIT - EUA), como um processo alternativo para aplicação em sistemas de tratamento descentralizado, buscando melhorar a qualidade da água de abastecimento, e com a implantação de um sistema econômico, de fácil construção e manutenção.

Diante disso, motivou-se testar as madeiras *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). As mesmas foram analisadas por

meio de ensaios de filtração frontal aplicando-as como elementos filtrantes. E em ensaios de adsorção, aplicando serragem dessas espécies como adsorvente. Também foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura para análise da retenção de partículas na estrutura dos elementos filtrantes.

Esta pesquisa é parte integrante do projeto aprovado pela chamada pública MCTI/CNPQ/Universal 14/2014, por meio do processo 457521/2014-7. E foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil.

A fim de atingir seus propósitos, este trabalho está estruturado em cinco tópicos. No primeiro apresenta-se a introdução; no segundo a revisão bibliográfica, contendo embasamento teórico da pesquisa; no terceiro são apresentados os materiais e métodos que foram aplicados, sendo eles: os parâmetros de controle, as formas de obtenção e caracterização das espécies estudadas e os ensaios de filtração frontal e adsorção que foram realizados com cada uma delas; no quarto tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos; por fim, no quinto são apresentadas as conclusões.

## 1.1 OBJETIVOS

#### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a aplicação das madeiras *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu) como elementos filtrantes no tratamento de água para abastecimento descentralizado.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as espécies *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu) quanto a sua porosidade relacionando à capacidade de remoção de turbidez;

- Estudar a filtração frontal nas espécies *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu), variando o comprimento dos elementos filtrantes e a pressão aplicada, em função da qualidade da água produzida;

- Avaliar o processo de adsorção, por meio de ensaio com azul de metileno, nas madeiras das espécies *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu).

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica apresenta os principais aspectos teóricos deste trabalho, através da descrição da importância do tratamento de água, de explicações sobre sistemas de filtração em profundidade e de sistemas de filtração por membranas. Posteriormente serão apresentados alguns mecanismos e modelos de adsorção, a fim de possibilitar o embasamento teórico para constatação desse processo na filtração em madeira. Além disso, para compreender o funcionamento desses sistemas apresentou-se a classificação, anatomia e principais características que possibilitam a utilização da madeira como elemento filtrante. Estão apresentadas as principais características anatômicas das madeiras *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). Também foram descritos alguns trabalhos sobre filtração em madeira no tratamento de água de abastecimento.

## 2.1 TRATAMENTO DE ÁGUA

Segundo AWWA (2010), os processos a serem aplicados em um sistema de tratamento de água dependem da qualidade da água a ser tratada e, consequentemente das substâncias que se deseja remover dessa água.

Geralmente o sistema de tratamento de água é composto por filtração e desinfecção. Devido ao aumento da degradação da qualidade das águas de mananciais, o sistema de tratamento exige mais processos, como a coagulação, floculação, decantação e filtração em carvão ativado. Em localidades isoladas os sistemas de filtração são geralmente utilizados para melhoria da qualidade da água para consumo humano, visto que geralmente nessas localidades é difícil implantar um sistema sofisticado de tratamento por conta das condições econômicas e práticas.

## 2.1.1 Filtração

O processo de filtração consiste na passagem da água a ser tratada por um meio poroso ou denso onde ocorre a separação sólido-líquido através de processos físicos, podendo envolver ainda fenômenos químicos e biológicos, resultando na remoção de impurezas.

Os processos de filtração podem ser divididos em dois principais tipos: a filtração em massa ou profundidade e a filtração por membranas, conforme apresentado na Figura 1 (ISOLANI, 2000). Figura 1 - Classificação dos diversos tipos de filtração



Fonte: Adaptado de Isolani (2000).

#### 2.1.1.1 Filtração em massa ou em profundidade

Acreditava-se que o fenômeno responsável pela remoção das partículas por filtração era a retenção devido à porosidade do elemento filtrante, ou seja, as partículas maiores ficariam retidas e as menores transpassariam pelo sistema (coagem). Porém, percebeu-se que, em alguns casos, partículas com dimensões menores que a porosidade dos filtros também ficam retidas.

O fenômeno da aderência é um dos responsáveis pela retenção das partículas menores que a porosidade do elemento filtrante. A filtração em meio granular é um dos sistemas em que ocorre a retenção de partículas por transporte e aderência. Quando a força de cisalhamento da água é menor que a força de aderência das partículas aos grãos, as partículas ficam retidas, caso contrário, são desprendidas. Se essas partículas forem transportadas com a água e não sofrerem aderência nos grãos subsequentes ocorre o transpasse, e as partículas são carreadas com a água produzida (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A filtração em meio granular geralmente é aplicada após um processo de desestabilização de partículas, como a coagulação. Isso se deve ao fato de que, a qualidade da água tratada é diretamente afetada pela qualidade da água bruta, ou seja, sistema compostos apenas por filtração em meio granular possuem baixa capacidade de absorver flutuações da qualidade da água afluente (CRITTENDEN et al., 2012).

Os filtros rápidos são um dos tipos de filtração em meio granular. Estes filtros podem ser compostos por somente uma camada de areia, ou uma camada de areia e outra de antracito, e por vezes adiciona-se mais uma camada de granada (denominados filtros de três camadas). O filtro rápido funciona por meio da retenção de partículas no leito filtrante, ou seja, a filtração não é superficial, ocorre geralmente em profundidade (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

Para remoção das partículas retidas nos filtros granulares, após determinado tempo de filtração são realizados processos de lavagem, por meio da aplicação de fluxo geralmente ascendente com velocidade capaz de expandir o material filtrante (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

Já a limpeza de filtros lentos é realizada pela raspagem da camada superficial do filtro a fim de remover a colmatação. Sendo essa uma das principais diferenças da filtração lenta com relação à filtração rápida. Além disso, a taxa aplicada na filtração lenta é de 50 a 100 vezes menor que na filtração rápida (CRITTENDEN et al., 2012).

O processo característico da filtração lenta é o desenvolvimento do *schmutzdecke* em que há a presença de diversos microrganismos que contribuem para a remoção de patógenos, cor e algumas partículas em suspensão. Além deste fenômeno, também ocorre a remoção por transporte, aderência e adsorção (HUISMAN; WOOD, 1974).

Outro sistema que promove a remoção de partículas na profundidade do elemento filtrante é a filtração em esponjas. Nesse processo, as espojas são comprimidas, e a filtração é realizada. Posteriormente, para limpeza desses filtros, as esponjas são descomprimidas, sendo aplicado um fluxo de água para remoção das partículas retidas no processo de filtração. No estudo de Isolani (2000) observou-se que esse sistema de filtração necessita de menor volume de água, comparado ao leito filtrante de areia, quando considerada a retrolavagem, sendo que a água bruta tratada nos dois sistemas era captada no mesmo local.

## 2.1.1.2 Filtração em membrana

Segundo Dutka (1981), a principal distinção dos sistemas de membranas em comparação com os convencionais é a retenção de partículas, que nas membranas ocorre na superfície e nos convencionais ocorre no interior do elemento filtrante.

Em geral, o princípio de funcionamento das membranas baseia-se na passagem do fluido pressurizado pelo elemento filtrante que possui determinada porosidade. Na maioria dos casos a porosidade determina o que ficará retido (partículas com diâmetro maior que o dos poros), e o que permeará (partículas com diâmetro menor que o dos poros). Portanto, quanto menores os poros das membranas, maior a pureza da água permeada (BASSETTI, 2002; DUTKA, 1981; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

As membranas de filtração são geralmente sintéticas e caracterizadas por vazios tortuosos e interligados que promovem a remoção de substâncias por retenção e/ou adsorção, havendo a formação de torta em sua superfície (CRITTENDEN et al., 2012), conforme apresentado na Figura 2.

Os vazios existentes nas membranas, também podem ser chamados de poros. As membranas podem ser distinguidas com relação às dimensões das partículas removidas, o que remete muitas vezes as dimensões dos poros, portanto são classificadas em: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Na Figura 3 apresentamse as principais características das membranas citadas (AWWA, 2010).



Figura 2 – Mecanismos de retenção de partículas em membranas de filtração.

Notas: (a) Retenção das partículas maiores que os poros; (b) Adsorção de materiais nas paredes dos poros; (c) Formação de torta que impede a passagem das partículas menores que os poros.

Fonte: Adaptado de Crittenden et al. (2012)





A operação das membranas pode ser realizada por dois tipos de fluxo, o frontal (*dead-end filtration*) ou o tangencial (*cross flow filtration*), conforme representado na Figura 4.

Fonte: Mierzwa et al. (2008).



Figura 4 - Filtração tangencial e frontal

Fonte: Amaral (2011)

No fluxo frontal o líquido é bombeado perpendicularmente à membrana. No tangencial o fluxo ocorre paralelamente à membrana, o que proporciona o carreamento das partículas retidas, afastando-as da sua superfície. Esse fluxo é chamado concentrado, e o fluxo que atravessa a membrana é chamado permeado (OLIVEIRA, 2010; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

O fluxo tangencial reduz o desenvolvimento da colmatação (*fouling*), produzida pelo acumulo de partículas na superfície da membrana, este tipo de operação permite a aplicação de alto fluxo de alimentação, ou de maior intervalo entre as retrolavagens A retrolavagem é realizada por meio da passagem da água em fluxo contrário ao da filtração, de modo a remover as partículas responsáveis pela colmatação (AWWA, 2010).

Segundo Crittenden et al. (2012), o fluxo frontal é o mais aplicado para tratamento de água devido ao fato da escolha por pontos de captação com baixa concentração de sólidos, ou aplicação de processos de pré-tratamentos, assim é possível economizar energia graças a menor exigência por bombeamento. Uma maneira de determinar a eficiência de remoção de partículas pela membrana é o cálculo da rejeição, conforme Equação (1). Este cálculo pode ser aplicado a diversos parâmetros como cor e turbidez (AWWA, 2010).

$$R_f = \left(1 - \frac{C_p}{C_{AB}}\right).100\tag{1}$$

Em que:  $R_f - Rejeição$  (%),  $C_p - Concentração da substância no permeado (mg L<sup>-1</sup>) e C<sub>AB</sub> - Concentração da substância na água bruta (mg L<sup>-1</sup>).$ 

Outro importante parâmetro que pode ser calculado para caracterização e comparação das membranas filtrantes com diferentes sistemas de tratamento de água e com distintas membranas corresponde ao fluxo volumétrico, denominado ainda de taxa de filtração, a qual é calculada conforme a Equação (2) (CRITTENDEN et al., 2012).

$$q = \frac{Q}{a} \tag{2}$$

Em que: q – Taxa de filtração (m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); Q – Vazão (m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>) e a – Área superficial do elemento filtrante (m<sup>2</sup>).

O processo de retrolavagem das membranas de filtração é realizado pela aplicação de fluxo no sentido contrário ao da filtração, esse processo pode ser chamado de recuperação física. Considerando que as partículas retidas nestes filtros são geralmente menores comparadas às retidas na filtração em profundidade, por vezes é necessário realizar, também, limpeza com produtos químicos, a fim de remover as substâncias retidas e adsorvidas (CRITTENDEN et al., 2012). Caso a recuperação química das membranas não seja realizada, as mesmas podem apresentar redução de sua vida útil, e por isso demandar sua substituição com maior frequência. Isso gera altos custos, pois as membranas de filtração geralmente são sintéticas, ou seja, fabricadas.

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é aplicada no tratamento de água para remoção de sabor, odor e cor, e também de substâncias como, contaminantes emergentes e subprodutos da desinfecção (CRITTENDEN et al., 2012).

A adsorção corresponde a um processo de transferência de massa, onde as substâncias presentes em uma solução são adsorvidas em um sólido ou líquido (CRITTENDEN et al., 2012).

O adsorvente é um material capaz de acumular substâncias (adsorvato) em sua superfície (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011).

Para que um material seja bom adsorvente geralmente deve possuir grande área superficial, além disso, a distribuição do tamanho dos poros e as propriedades químicas da superfície do adsorvente implicam em grandes interferências na adsorção (AWWA, 2010).

Outro fator importante é o pH da solução, que interfere diretamente na carga da superfície do adsorvente, o pH da solução em

que a carga superficial do adsorvente encontra-se neutra é chamado ponto de carga zero (PCZ). Quando o pH da solução é menor que o PCZ, a carga do adsorvente é positiva, quando o pH da solução é maior que o PCZ, a carga do adsorvente é negativa. Este fator é importante visto que, um adsorvato catiônico será adsorvido com maior eficiência em uma superfície negativa, assim como um adsorvato aniônico será mais bem adsorvido em uma superfície positiva (YANG, 2003).

As dimensões dos poros dos adsorventes são classificadas em micro, meso e macroporos. Os microporos possuem tamanho menor que 2 nm, o mesoporo entre 2 e 50 nm, e o macroporo apresenta dimensão maior que 50 nm (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011). A remoção será maior quando as dimensões dos poros forem maiores que as das moléculas a serem adsorvidas (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Desta forma, dependendo das características do adsorvato poderá ser interessante a escolha de um adsorvente com determinada porosidade.

É possível obter as características do adsorvente e de seus poros por meio do ensaio de adsorção de nitrogênio líquido, o ensaio compara a pressão aplicada ao volume de nitrogênio adsorvido. Os resultados são interpretados aplicando a isoterma de Brunauer, Emmet, e Teller (BET) (THOMAS; CRITTENDEN, 1998) e do método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (AWWA, 2010).

Dentre os principais adsorventes aplicados no tratamento de água de abastecimento, o mais conhecido é o carvão ativado, normalmente preparado a partir de diversas matérias primas como madeira, casca de noz, polímeros sintéticos, entre outros. Também são aplicados como adsorventes a sílica gel, a alumina e zeólitas (SUZUKI, 1990).

Além desses, é possível encontrar estudos referentes a testes de adsorventes *in natura*, também chamados bioadsorventes, tais como palha de carnaúba (GÓES, 2013), casca de avelã (DOĞAN; ABAK; ALKAN, 2009), semente de manga (KUMAR; KUMARAN, 2005), folha da espécie *Azadirachta indica* (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005), medula de bagaço (resíduo da indústria da cana) (HO; MCKAY, 1999), macrófita *Salvínia* sp. (CERVELIN, 2010), casca de soja (HONORIO, 2013), casca de coco verde (SILVA et al., 2013a), pseudocaule de bananeira (LEICHTWEIS; MÓDENES; GERARDI, 2013), farinha de casca de banana (SILVA et al., 2013b), pinha de *Pinus elliottii* (CAMARGO et al., 2014), serragem da madeira Mansonia (OFOMAJA, 2008), conchas de ostra trituradas e quitina (MELEGARI, 2010). No presente estudo a madeira foi avaliada como bioadsorvente seco e verde. No ensaio de adsorção com serragem seca foi removido o azul de metileno, com o intuito de constatar a capacidade das madeiras em realizar esse processo. A partir disso, a adsorção foi também estudada no sistema de filtração frontal que utilizaram ramos inteiros da madeira verde em seu estado natural.

#### 2.2.1 Isotermas de adsorção

A seleção de adsorventes que possibilitem a remoção de determinada substância é complexa, a principal base científica para esta seleção são as isotermas de equilíbrio (YANG, 2003).

A isoterma de adsorção descreve a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvida no equilíbrio a uma temperatura constante (CRITTENDEN et al., 2012), sendo indicada por um gráfico que expressa a concentração residual (eixo X) e a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente (eixo Y) (JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD, 1992).

O equilíbrio da adsorção ocorre no momento em que há estabilização da concentração de adsorvato na solução, a partir da determinação dessa concentração, a capacidade de adsorção do adsorvente pode ser determinada por meio da Equação (3).

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m_a} \tag{3}$$

Em que:  $Q_e$  – Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);  $C_i$  – Concentração inicial de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>);  $C_e$  – Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>); V – Volume de solução (L) e m<sub>a</sub> – massa de adsorvente (g).

A adsorção é influenciada por vários fatores como o tipo de adsorvente, concentração de substância a adsorver, coexistência de componentes, temperatura, pH e tempo de contato. Portanto, é importante, que durante os testes que originarão as isotermas de adsorção, esses fatores sejam mantidos constantes (JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD, 1992).

Dentre os estudiosos do fenômeno da adsorção destacam-se Langmuir, Freundlich, Sips e BET. Eles criaram teorias e desenvolveram fórmulas matemáticas que descrevem as isotermas de adsorção. Um resumo das equações e linearizações das principais isotermas é apresentado no Tabela 1.

Isoterma	Fórmula geral		Fórmula Linearizada	l
Langmuir: Considera que a adsorção ocorre em apenas uma camada, ou seja, é finita. E que a superfície do adsorvente é plana e homogênea (ATKINS; DE PAULA, 2006; COONEY, 1999).	$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	(4)	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	(5)
Freundlich: Pode descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. Representa bem processos com adsorventes heterogêneos. Descreve uma adsorção infinita, o que não ocorre na realidade. (FEBRIANTO et al., 2009)	$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f}$	(6)	$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$	(7)
Sips: Modelo similar ao de Freundlich, no entanto prevê adsorção finita. (FEBRIANTO et al., 2009)	$Q_{e} = \frac{Q_{max} \cdot K_{s} \cdot C_{e}^{1/n_{s}}}{1 + K_{s} \cdot C_{e}^{1/n_{s}}}$	(8)	$\frac{C_{e}^{1/n_{s}}}{Q_{e}} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_{s}} + \frac{C_{e}^{1/n_{s}}}{Q_{max}}$	(9)

Tabela 1 - Resumo das principais isotermas de adsorção com respectivas fórmulas e linearizações

Em que:  $Q_e$  – Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_{max}$  – Quantidade máxima adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $C_e$  – Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $K_L$  – Constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $K_f$  e n<sub>f</sub> – Constantes da isoterma de Freundlich;  $K_s$  e n<sub>s</sub> – Constantes da isoterma de Sips; n – coeficiente de heterogeneidade.
Essas equações podem ser linearizadas a fim de estimar a quantidade máxima adsorvida e os valores das constantes dos modelos. Ao verificar o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido na linearização, é possível definir qual o modelo que se ajusta melhor aos dados experimentais.

É possível verificar a natureza da adsorção a partir da constante de Langmuir ( $K_L$ ) conforme Equação (10) (ALMEIDA et al., 2009; BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005; FOO; HAMEED, 2010):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \tag{10}$$

Em que:  $R_L$  – Fator de separação;  $K_L$  – Constante de Langmuir ( $L^{-1}$  mg) e  $C_i$  – Concentração inicial de adsorvato (mg  $L^{-1}$ ).

Quando  $R_L$  é maior que 1 a adsorção é desfavorável; quando  $R_L$  é igual a 1 a adsorção é linear, quando  $R_L$  está entre 0 e 1 a adsorção é favorável, e quando  $R_L$  é igual a zero a adsorção é irreversível (KUMAR; KUMARAN, 2005).

#### 2.2.2 Parâmetros cinéticos

A cinética química determina a concentração dos reagentes e produtos após determinado tempo de reação. Estes fatores estão diretamente relacionados à velocidade da reação, cuja qual mede a velocidade de variação da cobertura da superfície do adsorvente (ATKINS; DE PAULA, 2006)

Os tipos mais conhecidos de cinética de adsorção são os de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. A cinética de pseudoprimeira ordem de acordo com Ho (2004) é representada pela Equação (11), e sua forma linearizada é apresentada na Equação (12):

$$Q_t = Q_e (1 - e^{k_1 \cdot t}) \tag{11}$$

$$ln(Q_e - Q_t) = ln Q_e - k_1 t$$
(12)

Em que:  $Q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_e$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);  $k_1$  – Constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>) e t – Tempo (min).

A cinética de pseudosegunda ordem conforme descrita por Ho e Mckay (1999) é representada pela Equação (13) e Equação (14):

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot t}$$
(13)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 \cdot k_2} + \frac{t}{Q_e}$$
(14)

Em que:  $Q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_e$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $k_2$  – Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e t – Tempo (min).

A partir destes modelos é possível definir a cinética que melhor se ajusta ao adsorvente e adsorvato estudados.

Além dos modelos apresentados anteriormente, um modelo físico bastante aplicado para caracterização da cinética de adsorção é o modelo de Weber e Morris (1963), Equação (15), que indica a contribuição da difusão intrapartícula no processo de adsorção (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989).

$$Q_t = k_{\rm in} t^{0.5} + C \tag{15}$$

Em que: Q<sub>t</sub> – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>); k<sub>in</sub> – Constante de equilíbrio de difusão intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>); t – Tempo (min) e C – Ponto de interseção com o eixo y, se refere a espessura da camada limite (mg g<sup>-1</sup>).

A difusão intrapartícula é um dos mecanismos de adsorção. Os mecanismos são: transferência de massa do adsorvato presente na solução, para a superfície externa do adsorvente; difusão do adsorvato através dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula); e adsorção do adsorvato na superfície dos poros no interior do adsorvente.

O primeiro e o segundo mecanismo são limitantes na velocidade do processo de adsorção. O terceiro é considerado o equilíbrio da reação, é rápido, portanto não é determinante para a velocidade da adsorção (KUMAR; KUMARAN, 2005).

#### 2.2.3 Variação da adsorção com a temperatura

Conforme apresentado anteriormente, a temperatura afeta diretamente a velocidade da adsorção. A energia de ativação indica qual a dependência da constante de velocidade da adsorção à temperatura, quanto maior a energia de ativação, maior essa dependência (ATKINS; DE PAULA, 2006). A linearização apresentada na Equação (16), equação de Arrhenius, pode ser aplicada para determinação da energia de ativação da adsorção.

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \tag{16}$$

Em que:  $k_c$  – Constante cinética cuja ordem melhor representa os dados experimentais (min<sup>-1</sup>); A – Fator pré-exponencial (min<sup>-1</sup>); E<sub>a</sub> – Energia de ativação (J mol<sup>-1</sup>); R – Constante universal dos gases (8,31441 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) e T – Temperatura (K). (ATKINS; DE PAULA, 2006)

Aplicando a fórmula de Eyring, Equação (17), é possível determinar os parâmetros termodinâmicos de ativação da adsorção (SISMANOGLU et al., 2004).

$$ln\left(\frac{k_c}{T}\right) = ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{R.T}$$
(17)

Em que:  $k_c$  – Constante cinética cuja ordem melhor representa os dados experimentais (s<sup>-1</sup>); T – Temperatura (K);  $k_b$  – Constante de Boltzmann (1,38065 .  $10^{-23}$  J  $K^{-1}$ ); h – Constante de Planck (6,62607 .  $10^{-34}$  J s);  $\Delta S^*$  – Entropia (J  $K^{-1}$ ); R – Constante universal dos gases (8,31441 J  $K^{-1}$  mol $^{-1}$ ) e  $\Delta H^*$ – Entalpia (J).

# 2.3 ASPECTOS RELEVANTES SOBRE A ESTRUTURA DA MADEIRA

A escolha da madeira como elemento filtrante vem como alternativa que possibilita utilizar um elemento renovável e de fácil obtenção em localidades isoladas. Nesses locais onde a água dos cursos hídricos geralmente é utilizada para consumo humano, o uso de elementos filtrantes de madeira poderia resultar em um sistema de tratamento de água de baixo custo. Isso pelo fato de que não seria necessário, tratamento preliminar, pois a água consumida apresenta boa qualidade, contudo, em alguns casos não satisfaz os valores estabelecidos pela Portaria 2.914 de 2011 (BRASIL, 2011a). Desta forma, o uso de filtros de madeira poderia promover a redução de custos na fabricação dos elementos filtrantes e facilitaria a sua manutenção, sendo que os sistemas utilizando elementos filtrantes de madeira poderiam ser construídos pelos próprios consumidores (MÜLLER, 2013).

Portanto para compreender o funcionamento do sistema de filtração de água em madeira é importante conhecer a anatomia do caule. Considerando que a anatomia influencia em sua porosidade,

permeabilidade e comportamento em diferentes condições de temperatura (KLOCK et al., 2005).

As árvores são plantas superiores, também chamadas fanerógamas que são divididas em gimnospermas e angiospermas. As gimnospermas são plantas vasculares que possuem sementes e são subdivididas em Cycadophyta, Ginkgophyta, Coniferophyta e Gnetophyta (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 1996). Dentre as gimnospermas, a única ordem capaz de produzir madeira são as Coníferas, também chamadas *softwoods* (GONZAGA, 2006).

As angiospermas, plantas com flores e frutos, são divididas em duas classes, monocotiledôneas e dicotiledôneas, suas principais diferenças estão indicadas na Tabela 2. Para este estudo a diferença mais importante entre as duas classes é que as monocotiledôneas não apresentam crescimento secundário, ou seja, não ocorre aumento do diâmetro da planta, apenas da altura. As dicotiledôneas incluem a maioria das árvores e das ervas (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 1996). Estas plantas compõem a maior parte das árvores brasileiras (GONZAGA, 2006).

Características	Dicotiledôneas	Monocotiledôneas		
Partos Florais	Múltiplos de 4 ou 5	Múltiplos de 3		
Falles Florais	(usualmente)	(usualmente)		
	Basicamente	Basicamente		
Pólen	tricolpado (com três	monocolpado (com		
	sulcos ou poros)	um sulco ou poro)		
Cotilédones	Dois	Um		
Nervação da folha	Usualmente em rede	Usualmente paralela		
Feixes vasculares	Em um anal	Disposição complexa		
primários do caule				
Crescimento secundário,	Comumente Presente	Ausente		
com câmbio vascular.	Comunicate r resente			

Tabela 2 - Principais diferenças entre monocotiledôneas e dicotiledôneas

Fonte: Raven; Evert; Eichhorn (1996)

As plantas superiores em geral apresentam crescimento primário e secundário. O primário é responsável pelo crescimento das extremidades da planta, ou seja, na ponta da raiz e do caule, nesta etapa, o caule é composto pelo procâmbio, que dá origem ao xilema primário. O crescimento secundário se refere ao aumento de espessura do caule e da raiz, nesta etapa o tronco é composto pelo câmbio vascular, que dá origem ao xilema secundário (Figura 5) (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 1996).

O caule das plantas tem como função a condução de substâncias por meio do sistema vascular, composto pelo xilema e floema. O xilema é responsável pela condução da água em fluxo ascendente, e o floema conduz o alimento fabricado pelas folhas para as outras partes da planta (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 1996).

O xilema secundário, no momento em que se encontra totalmente desenvolvido, constitui a madeira, também chamada lenho (GUERREIRO; GLÓRIA, 2006).





Notas: (1) Crescimento primário completo; (2) Formação do xilema secundário; (3) Crescimento secundário com formação da periderme. Fonte: Raven; Evert; Eichhorn (1996)

Devido ao fato de o centro da madeira ser composto basicamente por lenho (Figura 6), pode-se supor que a filtração ocorrerá através do xilema da madeira no caso de plantas gimnospermas e angiospermas dicotiledôneas.

#### 2.3.1 Porosidade da Madeira

Segundo Moreschi (2012), diversas variáveis podem interferir na estrutura, densidade e porosidade da madeira. Algumas dessas variáveis correspondem a: composição do solo, espaçamento entre as árvores, frequência de poda e idade de corte da madeira.



Figura 6 – Desenho esquemático da anatomia do tronco de uma angiosperma

Fonte: Gonzaga (2006)

Quanto à estrutura, o xilema secundário das gimnospermas é basicamente composto por traqueóides ou traqueídes axiais, existem também canais no sentido radial, chamados de pontoações, que interligam os traqueídeos e são responsáveis pelo transporte e armazenamento de substâncias (GONZAGA, 2006; KLOCK et al., 2005).

As angiospermas têm como componente do xilema elementos de vasos e traqueídes, que também podem apresentar pontoações. Os elementos de vasos são interligados por perfurações. Os traqueídes se diferenciam dos elementos de vasos principalmente pela presença das perfurações, que permitem maior fluxo de água.

Nos traqueídeos a água passa pelas pontoações. As pontoações apresentam maior resistência a passagem de água devido à presença de membranas que ligam esses traqueídes (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 1996).

Essas características refletem na porosidade da madeira, no diâmetro dos poros e na organização dos mesmos. Cada madeira pode apresentar determinada distribuição de poros, essa distribuição pode ocorrer de forma, abrupta, suave, ou ainda, pode não apresentar variação, como pode ser percebido na Figura 7 (KLOCK et al., 2005).

A densidade aparente da madeira é a razão entre o peso total e o volume de um determinado bloco, conforme Equação (18). É denominada aparente devido ao fato de a umidade não ser descontada do peso da madeira.



Figura 7 – Anatomia de uma conífera não pinácea (esquerda) e angiosperma (direita)

Fonte. Adaptado de Gonzaga (2000)

A densidade pode, na maioria das vezes, indicar a resistência da madeira, quanto maior a densidade mais resistente será a madeira. Isso porque o cerne, elemento de resistência da madeira, é mais denso que o alburno, elemento poroso da madeira (GONZAGA, 2006; MORESCHI, 2012). Desta forma pode se concluir que em geral madeiras menos densas são mais porosas.

$$\varphi = \frac{m_m}{V_m} \tag{18}$$

Em que:  $\varphi$  – Densidade aparente (g m<sup>-3</sup>); m – Massa da amostra de madeira (g) e V<sub>m</sub> – Volume da amostra de madeira (m<sup>3</sup>)

Quanto à permeabilidade da madeira, Silva (2007) realizou uma pesquisa para verificá-la nas espécies de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii*. E comprovou que essas espécies permitem fluxo entre suas células.

#### 2.3.2 Madeiras em estudo

Neste trabalho foram avaliadas as madeiras pinus e bambu. A madeira pinus foi escolhida devido a existência de alguns estudos que a testaram como elemento filtrante, porém sem a avaliação de determinados parâmetros que se mostram importantes para o tratamento de água. A madeira bambu apresenta alta taxa de crescimento e vem sendo muito utilizada em utensílios domésticos, em que se tem contato direto com alimentos, assim espera-se que não apresente risco a saúde.

#### 2.3.2.1 Pinus

As espécies de pinus pertencem a família Pinacea. Essas espécies vêm ganhando importância no Brasil graças ao intenso plantio para reflorestamento, por conta principalmente do seu rápido crescimento (2 cm de diâmetro por ano). Isso faz com que essa madeira seja aplicada na construção civil e marcenaria.

Atualmente, devido à escassez de pinho (araucária), a pinus tem sido aplicada na produção de palitos de picolé e palitos bucais. A desvantagem da aplicação dessas espécies nesses produtos se deve a presença de canais resiníferos (Figura 8) entre as fibras, que diminuem sua resistência, além da presença de extrativos impregnados nas fibras. Os extrativos são substâncias que compõem a madeira, e que podem ser extraídas dela por volatilização ou intemperismo. Dentre os extrativos das coníferas destacam-se terebentina, o bálsamo e o breu. (GONZAGA, 2006)



Notas: (a) Tronco; (b) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do alburno.

Fonte: Adaptado de Foelkel ([s.d.], [s.d.]).

Os traqueídeos são vasos fechados em suas extremidades, e conduzem a água nas coniferas, esses traqueídeos são interligados por pontoações, que permitem a entrada e saída de água dos traqueídeos. Para aplicação como elementos filtrantes é importante conhecer a estrutura destas pontoação, que vão promover a retenção das partículas da água bruta (Figura 9).

As pontoações aparecem em pares, ligando dois traqueídeos. Entre o par de pontoações existe uma membrana fina e impermeável chama torus, que é rodeada por uma membrana porosa chamada margo, composta por fios de microfibrilas, que permitem a passagem de fluidos (Figura 10) (HACKE et al., 2015).



Figura 9 - Pontoações nas paredes dos traqueídeos

Pontoações Notas: Barra de escala 100 µm; Fonte: (ALBUQUERQUE, 2000).

Figura 10 - Estrutura da pontoação, torus e margo de conífera



Notas: (a) Imagem por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de pontoação com torus relaxado; (b) Imagem por MET de pontoação com torus aspirado; (c) Pontoação com torus aspirado; (d) Pontoação com torus normal; (e) Torus rodeado pelo margo.

Fonte: Adaptado de Hacke; Jansen (2009), Hacke et al. (2015) e Albuquerque (2000)

O torus tem função de proteger os traqueídeos contra a entrada de ar na planta. Quando dois traqueídeos adjacentes estão cheios de água, o torus fica em posição normal, centralizado entre as pontoações, e ocorre a passagem de água através dos margos. Quando há a presença de ar em um traqueídeo, as pontoações aspiram para conter a entrada de ar nos traqueídeos adjacentes. A aspiração das pontoações une a membrana da pontoação e o torus, impedindo o fluxo de ar para o traqueídeo adjacente (Figura 10) (ALBUQUERQUE, 2000; HACKE et al., 2015).

Segundo Klock et al. (2005), as madeiras em geral tem em sua composição quase 45 % de celulose, 4 % de extrativos, os outros 50 % de polioses e lignina. Sendo que as coníferas apresentam maior percentagem de extrativos em comparação com as folhosas.

A pinus foi testada como elemento filtrante nos estudos de Corrêa (2002); Sens; Emmendoerfer; Müller (2013); Boutilier et al. (2014)). Esses estudos estão detalhados no Item 2.4

Essa espécie se mostra interessante para aplicação como elemento filtrante devido à sua alta taxa de crescimento, e por ser muito comum no Brasil e no mundo. Pode-se deduzir que essa madeira pode ser aplicada para filtração de água para abastecimento visto que é aplicada em produtos que são utilizados para higiene bucal e em contato com alimentos.

#### 2.3.2.2 Bambu

O bambu é uma gramínea, pertencente à divisão das angiospermas monocotiledôneas (KLOCK et al., 2005). Os bambus estão distribuídos em 75 gêneros com cerca de 1.250 espécies (LIESE, 1998).

A lei 12.484 de 2011 cria a Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao Cultivo do Bambu. Dentre outras questões, incentiva o plantio, assim como prevê subsídios econômicos e tecnológicos, a fim de estimular o comércio dos colmos e seus subprodutos. (BRASIL, 2011b)

O caule do bambu é chamado de colmo, que é composto por nós e entrenós. A parte interna do nó é chamada diafragma (Figura 11). O colmo é composto por cerca de 50 % de parênquima, 40 % de fibras e 10 % de tecidos condutores (vasos e tubos perfurados) com alguma variação de acordo com a espécie (LIESE, 1985). Os nós apresentam estrutura semelhante a do entrenó. A principal diferença é a espessura das paredes das fibras, que no nó são mais grossas e apresentam maior proporção de fibras em cada feixe vascular (POBLETE; CUEVAS; DIAZ-VAZ, 2009).



Figura 11 – Estrutura do colmo do bambu

É possível observar na Figura 12 que as células da parede do colmo são orientadas no sentido longitudinal. As células localizadas na parte mais externa da parede do colmo têm diâmetros menores que as células localizadas na parte mais central. A forma o tamanho e a distribuição dos feixes vasculares podem variar de entrenó para entrenó. Os vasos metaxilema são unidos por perfurações, esses vasos podem ter comprimento de 200 a 600 µm.

A maior parte dos feixes vasculares passa diretamente de um entrenó através do nó para outro entrenó. Alguns feixes vasculares são direcionados para o diafragma, no sentido horizontal, formando ramificações de vasos distorcidos (Figura 12 - e) (LIESE, 1998). O que dificulta a passagem de água da cavidade do colmo através do diafragma.

O bambu só cresce em altura, por não ter elementos anatômicos no sentido radial e tangencial, diferente das madeiras.

A passagem de água através dos elementos filtrantes de madeira pode ser comparada a passagem de produtos químicos para preservação do bambu. Segundo Liese (1998), as vias de penetração do produto químico são os vasos metaxilema. O movimento horizontal do conservante a partir dos vasos no tecido do parênquima e das fibras ocorre apenas por difusão é um processo lento.

Notas: (a) Colmo de bambu; (b) Seção longitudinal do colmo. Fonte: Adaptado de Graça (1992) e Janssen (2000).



Figura 12 - Corte transversal no nó do bambu

Notas: (a) Corte do colmo na região do nó mostrando o diafragma; (b) Estrutura da parede do colmo; (c) Distribuição dos feixes vasculares da parede do colmo, em que: V – Vaso metaxilema; Ph – Floema; P – Protoxilema; (d) Estrutura do diafragma, em que: Ph – Floema; Xy – Xilema; (e) Esquema de corte tangencial na região do nó, mostrando anastomose vascular. Fonte: Adaptado de Liese (1998).

Tonte. Maphado de Elese (1996).

Os tecidos celulares dos bambus podem conter diversos extrativos, dentre eles podem ser citados as ceras, o amido, assim como substâncias inorgânicas (LIESE, 1998).

Estudos foram realizados aplicando o bambu como material de recheio em filtros anaeróbio para tratamento de esgoto doméstico (TONETTI et al., 2011).

O bambu foi também aplicado como tubulação em sistemas de irrigação de pequeno porte, a fim de tornar esses sistemas mais acessíveis para pequenos agricultores (PEREIRA, 1997).

Na Ásia a alimentação com broto de bambu é muito comum (GRAÇA, 1992), por isso o bambu não deve apresentar risco a saúde, considerando que a composição do broto e do colmo seja muito semelhante.

A espécie de bambu utilizada neste trabalho foi a *Drepanostachyum falcatum* (bambu-de-jardim, Bambusa gracilis). Esta espécie é originária da região do Himalaia, apresenta colmos com 3 a 5 m de altura e 0,6 a 2 cm de diâmetro. Suas folhas são compridas e finas e apresentam coloração verde clara (TOMBOLATO; GRECO; PINTO, 2012).

Portanto, a passagem de água ocorre pela parede do colmo do bambu, visto que nesta região o sistema vascular é orientado no sentido longitudinal, formando caminhos preferenciais para passagem da água, promovendo a retenção de partículas.

## 2.4 FILTRAÇÃO EM MADEIRA

A filtração em madeira vem como uma alternativa de um processo simples, barato e de fácil manutenção, para aplicação no tratamento da água em áreas aonde o tratamento convencional não abrange. Assim como a exigência por água com melhor qualidade vem aumentando, surge a necessidade de novas formas de tratamento tanto domiciliar como, para melhoria do sistema de tratamento convencional.

Nesse contexto a madeira se torna um material propício para uso em tratamento de água, principalmente de modo descentralizado, visto que é um material renovável e de fácil obtenção. Entretanto é necessário considerar as limitações impostas pela legislação ambiental que proíbe o corte de determinadas espécies, conforme a Instrução Normativa 06 de 2008 do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2008).

O primeiro estudo de filtração em madeira que se teve acesso foi coordenado pelo professor Maurício Luiz Sens, e realizado no Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOÁ), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Nesse estudo, Corrêa (2002) realizou filtração com membranas de madeira, sendo que para os testes foram construídas membranas planas para filtração frontal e tubulares para filtração tangencial com diferentes espessuras (1, 2 e 3 cm). As espécies utilizadas foram virola, pinus e cedro.

As membranas de filtração frontal foram construídas de modo que a água passasse no sentido perpendicular as fibras, neste caso não ocorreu filtração assim, sugeriu-se que as membranas deveriam ser construídas de modo que o fluxo fosse paralelo às fibras.

Nos ensaios de filtração tangencial foram realizadas analises de cor e turbidez da água filtrada. Obteve-se remoção de 30 a 50 % para cor e turbidez, sendo que a membrana tubular mais eficiente foi a mais espessa com 3 cm.

Sens, Emmendoerfer e Müller (2013) testaram a filtração frontal com fluxo paralelo às fibras, conforme recomendado por (CORRÊA,

50

2002), obtendo vazão de 1,6 a 6,9 L h<sup>-1</sup>. Esses autores concluíram que, para filtração em madeira o fluxo deve ser pressurizado no sentido das fibras resultando em melhor funcionamento do sistema.

Os autores realizaram testes de filtração frontal utilizando as madeiras caixeta, guarapuvu e pinus. A madeira guarapuvu não apresentou remoção satisfatória de cor ou turbidez, e apresentou qualidade da água produzida muito parecida com a da água bruta, por isso foi descartada nos ensaios posteriores. Através da análise de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 13), os pesquisadores observaram que os poros dessa espécie possuem diâmetros visivelmente grandes (diâmetro médio de 0,259 mm), quando comparados com os das outras madeiras na ampliação X50, isso explicou o motivo pelo qual a madeira guarapuvu não foi eficiente na filtração. Percebeu-se assim a importância de verificar as dimensões dos poros das madeiras antes de selecionar a espécie para aplicação como elemento filtrante.

Figura 13 – MEV das madeiras caixeta (1), guarapuvu (2) e pinus (3) respectivamente com ampliações de X50 (a) e X500 (b)



Fonte: Adaptado de Emmendoerfer (2013)

Nesse mesmo trabalho a água bruta utilizada nos ensaios de filtração foi coagulada, causando aglomeração de partículas e consequentemente maior retenção e melhor qualidade da água filtrada. A filtração frontal era realizada pela passagem de 220 mL de água bruta pelo elemento filtrante.

A água produzida, por filtração frontal, a partir da água bruta coagulada apresentou remoção de turbidez de 75 e 83 % e de cor de 49 e

62 % para as madeiras pinus e caixeta respectivamente, sendo que a caixeta obteve vazão menor. Assim, os autores optaram por realizar ensaios de filtração com escoamento tangencial helicoidal na madeira pinus. Visto que essa exigia uma pressão de 6 mca para manter uma vazão de 3,5 L h<sup>-1</sup>, ao passo que a caixeta exigia 25 mca para manter uma vazão de 1,6 L h<sup>-1</sup>. (SENS; EMMENDOERFER; MÜLLER, 2013).

Essa pesquisa apresentou apenas a possibilidade de uso da madeira pinus como elemento filtrante na filtração tangencial helicoidal e obteve remoção de 70 e 93 % para cor aparente e turbidez respectivamente, para os ensaios com coagulação da água bruta.

Outra pesquisa, sobre filtração em madeira, foi desenvolvida por Boutilier et al. (2014), no Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT). Nesse trabalho, utilizou-se a madeira pinus para filtração frontal. Como água bruta, foram utilizadas duas soluções, uma com água deionizada e corante, e a outra com esferas fluorescentes de poliestireno de variadas dimensões. O primeiro ensaio foi realizado com o intuito de verificar a profundidade responsável pela retenção do corante na madeira. O segundo verificou as dimensões das partículas que ficavam retidas e das que passavam pela madeira.

Uma das conclusões importantes apresentadas por Boutilier et al. (2014) foi referente à conservação da madeira para filtração. Segundo os autores os testes realizados apontaram que quanto mais seca a madeira se encontra no momento da filtração, menor o fluxo (de 2 a 100 vezes menor) e a eficiência de filtração. Dessa forma, os galhos eram coletados e, no mesmo momento, deixados imersos em água deionizada, para mantê-los úmidos e conservados até o momento dos ensaios de filtração.

Segundo Boutilier et al. (2014), a madeira pinus é interessante para uso como elemento filtrante, visto que possui vasos curtos e com extremidades fechadas, o que obriga o fluido a passar de um vaso para outro em ziguezague, promovendo a remoção de partículas. Quanto à dimensão das partículas removidas, observou-se que as partículas com tamanho comparável a vírus não ficaram retidas na madeira, diferentemente das partículas maiores, com dimensões de bactérias, que foram retidas.

Além da análise da estrutura do pinus, o autor comenta que as angiospermas não seriam tão eficientes quanto à pinus na filtração por terem xilemas com vasos de comprimento variável, o que poderia interferir na qualidade da água, devido à passagem das substâncias por estes locais sem retenção. Por outro lado, os vasos das angiospermas apresentam diâmetros menores, o que proporcionaria retenção de partículas menores que nas gimnospermas. Boutilier et al. (2014) concluiu então que seria interessante criar uma espécie de planta geneticamente modificada em que o caule tivesse vasos com diâmetro de angiosperma e comprimento e estrutura de uma gimnosperma.

Neste contexto, foram testadas as madeiras pinus e bambu para aplicação como elemento filtrante no tratamento de água.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As análises de qualidade da água, a montagem do sistema piloto, a preparação da água bruta e os ensaios de adsorção foram realizadas no Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Os experimentos foram realizados em três fases. Na primeira fase caracterizaram-se as espécies de madeira *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu, comumente chamado Bambusa gracilis). Na segunda verificou-se a capacidade de adsorção dos elementos filtrantes citados, utilizando-se como adsorvato o azul de metileno e como adsorvente as madeiras de pinus e bambu fragmentadas. O azul de metileno foi escolhido como adsorvato por ser facilmente detectado por espectrofotometria. Na terceira fase foram realizados ensaios de filtração frontal em elementos filtrantes de madeira (pinus e bambu) por meio da análise da qualidade da água produzida, de acordo com alguns parâmetros da Portaria 2.914 de 2011 (BRASIL, 2011a).

Apresenta-se na Figura 14 o fluxograma das três fases referentes a metodologia aplicada nesta pesquisa.

## 3.2 PARÂMETROS DE CONTROLE

Na Tabela 3 estão apresentados os equipamentos, métodos analíticos e parâmetros que foram aplicados nos ensaios. Sendo que as análises foram realizadas de acordo com as metodologias apresentadas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999).

Dentre as análises que foram realizadas destaca-se a análise de absorbância no comprimento de onda 254 nm, que indica a presença de compostos orgânicos na amostra, assim como do Carbono Orgânico Total (COT). Essas análises são importantes a fim de detectar a possível passagem de substâncias orgânicas da madeira para a água filtrada.

Outros parâmetros que se mostram importantes para análise em água produzida por filtração em madeira são: odor, sabor e contagem de partículas. Os mesmos não foram aplicados neste trabalho por diversos fatores. O odor e o sabor seguindo as metodologias 2150b e 2160 (APHA, 1999) respectivamente, não foram aplicados por demandar pessoal especializado, e materiais específicos indisponíveis no LAPOA, assim como para realização da contagem de partículas.

Parâmetro	Método analítico	Equipamento associado
Absorbância UV	<b>5010 (ADUA</b> 1000) <sup>(1)</sup>	Espectrofotômetro UV-
254 nm	J910 (AFRA, 1999)	VIS SPECTRO 3000 W
Condutividade	2510 (ADUA 1000)	Condutivímetro HACH
$(\mu S \text{ cm}^{-1})$	2510 (APHA, 1999)	
Cor operante (uH)	$2120_{\odot}$ (ADUA 1000)	Espectrofotômetro DR
Col aparente (uri)	21200 (AFRA, 1999)	2800 HACH
Cor vordadoira (uH)	$2120c (APHA 1000)^{(2)}$	Espectrofotômetro DR
Col veruadella (un)	21200 (AFRA, 1999)	2800 HACH
$COT (mg I^{-1})$	5210h (ADUA 1000)	Analisador Shimadzu
	J3100 (AFRA, 1999)	Toc 5000 A
лU	$4500 \text{ II}^+$ (ADII A 1000)	pHmetro Orion Modelo
pm	4300-11 (AFTIA, 1999)	330
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	2550b (APHA 1000)	Termômetro de mercúrio
	23300 (AI IIA, 1999)	e Condutivímetro HACH
Turbidaz (uT)	2130b (ADUA 1000)	Turbidímetro HACH
	21300 (AFTIA, 1999)	modelo 2100p
Currue en alítica do	Lai da Lambart Paar	Espectrofotômetro UV-
Agul da Matilano	Let de Lambert-Deer $\lambda = 665 \text{ mm}$	VIS Modelo SPECTRO
Azui de Metheno	$\lambda = 003 \text{ mm}$	3000 W
Volume (mL)	Medição	Proveta volumétrica
Pressão (psi)	Medição	Manômetro
Tempo (min)	Medição	Cronômetro

Tabela 3 – Parâmetros de controle, métodos analíticos e equipamentos utilizados nos ensaios de filtração e de adsorção

Notas: (1) – Filtração em microfiltro de fibra de vidro, GF - 1, Macherey Nagel; (2) – Filtração em membranas de acetato de celulose, 0,45 µm, Unifil; 1 psi = 0,7035 mca; UV – Ultra Violeta; COT – Carbono Orgânico Total; uH - Unidade Hazen.

Figura 14 – Fluxograma das fases da metodologia da pesquisa



Nota: Itens referentes ao detalhamento de cada etapa.

## 3.3 AMOSTRAS DAS ESPÉCIES DE Pinus elliottii E Drepanostachyum falcatum

Para obtenção das amostras foram cortados ramos de cada uma das espécies com dimensões que foram estabelecidas para facilitar a conexão ao sistema piloto (de 1,2 a 1,5 cm de diâmetro). Assim foi possível evitar o corte do tronco da árvore que apresenta características semelhantes a dos ramos, porém estes últimos podem ser obtidos pela simples poda das extremidades das espécies.

As amostras de ramos que foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a serem utilizadas nos ensaios de adsorção foram mantidas em temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C), até o momento de uso.

#### 3.3.1 Pinus elliottii

A coleta dos ramos foi realizada de duas maneiras diferentes. Na primeira, os ramos foram cortados, desfolhados e descascados (Figura 15), e 24 horas após a coleta os mesmos foram imersos em água ultrapura até a realização dos ensaios. Além disso, as amostras foram coletadas apenas uma vez, estando imersas em água de 1 a 15 dias.

Na segunda coleta, os ramos foram desfolhados e as amostras foram imediatamente imersas em água até o momento da realização dos ensaios de filtração (no máximo 4 dias). Este procedimento foi realizado com base nos resultados da pesquisa de Boutilier et al. (2014), que concluíram que a madeira conservada imersa em água proporciona maior fluxo e melhor qualidade da água em comparação com o elemento filtrante seco.

Figura 15 – Folhas e ramos de Pinus elliottii com e sem casca



#### 3.3.2 Drepanostachyum falcatum

A coleta do *Drepanostachyum falcatum* (bambu, comumente chamado Bambusa gracilis) para os ensaios de filtração frontal era realizada pelo corte de um colmo contendo diversos nós. Para aplicação nos ensaios de filtração frontal um conjunto de um nó e um entrenó era cortado obtendo-se elementos filtrantes de comprimento de 3,5; 7 e 14 cm de entrenó com um nó em sua extremidade.

As amostras dos colmos foram conservadas imersas em água ultrapura até o momento dos ensaios (no máximo 2 dias). Este procedimento foi realizado com base nos resultados da pesquisa de Boutilier et al. (2014), que concluíram que a madeira conservada imersa em água proporciona maior fluxo e melhor qualidade da água em comparação com o elemento filtrante seco.

## 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES Pinus elliottii E Drepanostachyum falcatum

#### 3.4.1 Microscopia ótica

A seleção das amostras que seriam observadas em Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada pela análise prévia em Estereomicroscópio (Lupa – TECNIVAL). Com esse equipamento foi possível obter fotos coloridas das amostras e observar suas estruturas anatômicas.

As amostras foram cortadas com lâmina afiada, de modo que as fibras da superfície não fossem deformadas, posteriormente foram observadas no estereomicroscópio. A imagem formada na objetiva foi capturada por fotografia.

#### 3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para realização da análise por MEV as amostras escolhidas por estereomicroscopia foram cortadas com lâmina afiada, possibilitando a observação dos poros das espécies com maior abertura. As amostras foram cortadas em formato cúbico com aproximadamente 1 cm de aresta. Posteriormente as amostras foram secas em estufa 70 °C por 24 h, e mantidas em dessecador com sílica, conservando-as livres de umidade.

A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC, em microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo *JSM-6390LV*. As amostras foram preparadas no mesmo local por recobrimento com ouro e mantidas em estufa a 70 °C até o momento da análise.

Devido a alta porosidade de algumas amostras, foi necessário obter as imagens por BEI (*backscattered eletron image*) ao invés da obtenção por elétrons secundários. O BEI exige menor vácuo que o MEV, sendo possível a análise de amostras com alta porosidade.

As imagens foram capturadas com ampliações de X22, X50, X250 e X500, na qual possibilitaram a medição dos poros das amostras. A partir das imagens, foram realizadas a contagem do número de poros, e a determinação da área superficial e do diâmetro dos poros da amostra. Esses procedimentos foram realizados utilizando o software *ImageJ*.

Com os dados obtidos foi possível calcular o diâmetro médio dos poros, área dos poros, área porosa da superfície e a porosidade das amostras utilizando as equações que seguem:

$$D_{\rm m} = \frac{\sum D}{N_{\rm p}} \tag{19}$$

Em que:  $D_m$  – Diâmetro médio dos poros (mm); D – Diâmetro do poro (mm); N<sub>p</sub> – Número de poros.

$$A_m = \frac{\sum A_p}{N_p} \tag{20}$$

Em que:  $A_m$  – Área média dos poros (mm<sup>2</sup>);  $A_p$  – Área de cada poro (mm<sup>2</sup>) e  $N_p$  – Número de poros.

$$A_{ps} = \sum A_p \tag{21}$$

Em que:  $A_{ps}$  – Área porosa da superfície (mm<sup>2</sup>) e  $A_p$  – Área transversal de cada poro (mm<sup>2</sup>).

$$n = \frac{A_{ps}}{A_t}.100\tag{22}$$

Em que: n – Porosidade da madeira (%);  $A_{ps}$  – Área porosa da superfície (mm<sup>2</sup>) e  $A_t$  – Área da superfície das amostras (mm<sup>2</sup>).

Também foi calculado o número de poros por milímetro quadrado por meio da Equação (23).

$$\frac{N_p}{A_t} \tag{23}$$

Em que:  $N_p$  – Número de poros e  $A_t$  – Área da superfície das amostras (mm<sup>2</sup>).

Essas características são importantes, pois interferem diretamente no processo de filtração, visto que os poros são os locais pelo qual a água permeará e onde provavelmente haverá a retenção das partículas presentes na água bruta.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi realizada a fim de observar a colmatação dos elementos filtrantes após os ensaios de filtração frontal.

#### 3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios com o intuito de verificar a capacidade de adsorção das espécies de madeira foram realizados com base no trabalho de Góes (2013).

Foi utilizada uma solução padrão concentrada de azul de metileno (AM) de 1000 mg L<sup>-1</sup> que deu origem às diluições de concentrações de 10 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Também foi utilizada solução iônica de cloreto de potássio (KCl) a 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para manter a concentração de íons constante em todos os ensaios. Para correção do valor do pH foram usadas soluções de ácido clorídrico (HCl 0,1 M) e hidróxido de sódio (KOH 0,1 M, 0,05 M e 0,01 M). Na preparação da solução de cloreto de potássio (KCl) a 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi usada água ultrapura para diluição. As soluções de AM foram diluídas em solução de cloreto de potássio (KCl) a 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Os ensaios de adsorção foram realizados em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 25 mL de solução e 0,10 g de adsorvente (AD), preparado por fragmentação das madeiras *Pinus elliottii* e *Drepanostachyum falcatum* (bambu), conforme apresentado no Item 3.5.1. Esses ensaios foram realizados sob condições constantes de pressão atmosférica, temperatura e agitação de 200 rpm em agitador orbital (Shaker Cientec CT/712R - Figura 16). Foi controlado o pH da solução, e também a concentração de Azul de Metileno (AM), que foi o adsorvato neste estudo.

A determinação da concentração de AM foi realizada por meio da curva de calibração (comprimento de onda 665 nm), construída pela aplicação da lei de Lambert-Beer (1870), que define que a quantidade de luz absorvida pela solução é proporcional a concentração das moléculas

que absorvem luz conforme a Equação (24) (ATKINS; DE PAULA, 2006).

$$ABS = \varepsilon. C_{ABS}. x \tag{24}$$

Em que: ABS – Absorbância no comprimento de onda  $\lambda$  (adimensional);  $\epsilon$  – Coeficiente de absorção molar (L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); C<sub>ABS</sub> – Concentração da substância que absorve luz (mol L<sup>-1</sup>); x – Comprimento do caminho ótico (cm).

Figura 16 – Agitador orbital tipo Shaker Cientec CT-712R



Para remoção do adsorvente da solução e posterior análise espectrofotométrica, foi utilizado Kitazato de filtração a vácuo e microfiltro de fibra de vidro (GF1 – Macherey-Nagel) com capacidade de retenção de 0,7  $\mu$ m, de modo a remover partículas em suspensão que poderiam interferir na análise.

A fim de reduzir os possíveis erros provocados pela filtração das soluções de azul de metileno, a preparação do microfiltro foi realizada por filtração de 20 mL da solução, a fim de saturar a membrana (Apêndice). Os últimos 5 mL filtrados na mesma membrana eram armazenados para análise por espectrofotometria, sendo realizadas as devidas diluições, com a solução iônica de KCl 0,1 M, sempre que necessário, a fim de obter uma absorbância menor que 2, visto que acima deste valor, a lei de Lambert-Beer (1870) não é mais valida. O mesmo cuidado foi tomado para construção da curva de calibração.

#### 3.5.1 Preparação do adsorvente

Os ramos de pinus e bambu foram secos em estufa a 80 °C durante 48 h, de modo a facilitar a fragmentação do material. Os ramos foram cortados em tamanho de  $\approx$  3 cm e então, fragmentados (Figura 17) em laboratório, utilizando moinhos de facas, localizados no Laboratório de Farmacognosia (UFSC) e no Laboratório de Águas da

Universidade Federal de Santa Maria - Campus Frederico Westphalen. Este processo visa aumentar a superfície de contato entre o adsorvente (AD) e o adsorvato (AM).





O material fragmentado foi lavado com água ultrapura. O processo de lavagem foi realizado em peneiras de ensaio granulométrico (Tabela 4), de modo a selecionar uma faixa granulométrica específica para os ensaios de adsorção. A retenção e secagem do material retido no fundo das peneiras foi realizada por filtração da água de lavagem em microfiltro de fibra de vidro (GF1 – Macherey-Nagel), e posterior raspagem e secagem do material.

Após a lavagem, o material foi novamente seco em estufa a 50 °C por 48 h. O material seco foi resfriado em dessecador até alcançar a temperatura ambiente, então foi peneirado, pois o peneiramento úmido poderia causar inchaço nas partículas e resultar em falsa granulometria do adsorvente. Este procedimento se fez necessário devido à alta influência do diâmetro do adsorvente nos resultados de adsorção.

O material adsorvente (AD) foi mantido em estufa a 60 °C por 24 h e depois, em dessecador a temperatura ambiente por mais 24 h para posterior realização dos ensaios de adsorção.

Abertura das	Granulometria do material
peneiras (ASTM)	retido
70	> 0,212 mm
325	Entre 0,212 mm e 0,045 mm*
Fundo	< 0,045 mm

Tabela 4 – Peneiras granulométricas utilizadas

Notas: \*Faixa granulométrica utilizada nos ensaios; ASTM – American Society for Testing and Materials.

#### 3.5.2 Determinação do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>)

O ponto de carga zero  $(pH_{pcz})$  é o ponto em que o pH da solução apresenta variação zero, o que significa que a carga na superfície do adsorvente será nula. Essa determinação é importante, pois um adsorvato catiônico será adsorvido com maior eficiência em uma superfície negativa, assim como um adsorvato aniônico será mais bem adsorvido em uma superfície positiva (YANG, 2003). Portanto, a partir da determinação da carga da superfície do adsorvente, o pH da solução (adsorvato) pode ser corrigido para favorecer o processo adsortivo.

O azul de metileno, sendo um corante catiônico, terá sua adsorção favorecida em uma superfície negativa, pH da solução maior que o  $pH_{PCZ}$  dos adsorventes.

Para determinação do  $pH_{pcz}$  foram preparadas soluções de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl com água ultrapura em nove Erlenmeyers, de modo a manter a mesma concentração de íons em todos eles. A variação do valor do pH nos Erlenmeyers foi de 3 a 11 aproximadamente (Figura 18), cada um contendo 25 mL de solução, sendo que o pH inicial (pH<sub>i</sub>) foi corrigido com soluções de HCl e KOH. Foi adicionado 0,10 g de AD em cada Erlenmeyer, que ficou em contato com a solução por 24 h com agitação, posteriormente foi realizada a medição do pH final (pH<sub>f</sub>) das soluções.

Figura 18 – Esquema do ensaio para determinação do  $pH_{pcz}$ Condições do ensaio: 250 rpm; 20°C; 0,10 g de AD [KCI] = 0,1 mol L<sup>-1</sup> em 25 mL de solução.



Ajuste do pH com HCl e KOH. Tempo de reação de 24 h e determinação do pH<sub>f</sub>-

Com estes valores foi construído um gráfico de pH<sub>i</sub> versus  $\Delta$  pH = (pH<sub>i</sub> - pH<sub>f</sub>), possibilitando a definição do pH<sub>pcz</sub>.

#### 3.5.3 Cinética da adsorção

Aplicando o pH próximo a 6,5, determinado a partir dos resultados de  $pH_{pcz}$  dos adsorventes estudados, foram realizados ensaios para concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> de AM, em 25 mL de solução iônica a 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl.

A variação do tempo de contato foi realizada da seguinte maneira: 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 150 min. Esse ensaio foi realizado para três temperaturas: 15, 25 e 35 °C (Figura 19).

Figura 19 – Esquema do ensaio de determinação do tempo de equilíbrio. Condições do ensaio: 200 rpm; 15°C, 25°C e 35°C; 0,10 g de AD; pH 6,5 [KCl] = 0,1 mol L-<sup>1</sup> e [AM]<sub>i</sub> = 100 mg L-<sup>1</sup> em 25 mL de solução;



A quantidade adsorvida foi determinada pela diferença entre a concentração final e inicial do AM, de acordo com a Equação (25).

$$Q_a = \frac{\left(C_i - C_f\right) \cdot V}{m_a} \tag{25}$$

Em que:  $Q_a$  – Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g<sup>-1</sup>);  $C_i$  – Concentração inicial de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>);  $C_f$  – Concentração final de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>); V – Volume de solução (L) e m<sub>a</sub> – massa de adsorvente (g).

Com os valores obtidos no procedimento apresentado, foram plotados gráficos  $Q_a$  (mg g<sup>-1</sup>) *versus* t (min). A partir destes gráficos foi determinado o modelo cinético que melhor se ajusta ao corante e aos adsorventes estudados, por meio das equações apresentadas no Item 2.2.2.

#### 3.5.4 Isotermas e termodinâmica de adsorção

Após definir o tempo de equilíbrio (Item 3.5.3) foram realizados ensaios de adsorção variando a concentração inicial de AM (10, 50, 100, 250, e 500 mg  $L^{-1}$ ) e também a temperatura (15, 25 e 35 °C), conforme Figura 20.

Com os valores obtidos no procedimento apresentado, foram plotados gráficos de quantidade adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente –  $Q_e (mg g^{-1})$  versus concentração de adsorvato no equilíbrio –  $C_e (mg L^{-1})$  para cada uma das temperaturas. Sendo possível assim determinar o modelo de isotermas que melhor se ajusta aos dados obtidos com a aplicação do adsorvente e o adsorvato em estudo.

## Figura 20 – Esquema do ensaio para caracterização cinética e termodinâmica da adsorção

Condições do ensaio: 200 rpm; 0,10 g de AD; pH 6,5; t = tempo de equilibrio da adsorção [KCI] = 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 25 mL de solução [AM]<sub>i</sub>;



[AM] - mg L<sup>-1</sup>. Determinação do [AM]<sub>f</sub>. Determinação de Q e C<sub>e</sub>.

Posteriormente, determinou-se a entalpia de adsorção, entropia e a energia livre do processo. Essas análises foram realizadas por meio das equações apresentadas nos itens 2.2.1 e 2.2.3.

## 3.6 ENSAIO DE FILTRAÇÃO FRONTAL

#### 3.6.1 Preparação da água bruta sintética

A água bruta foi preparada com base na metodologia descrita por Arantes (2010). Foi adicionada à água de torneira, bentonita e infusão de erva mate filtrada, em equipamento *Jar Test* com agitação de 400 s<sup>-1</sup> com tempo de mistura de 30 min, para melhor homogeneização da solução. A água preparada foi reservada por 24 h, após este período foi coletado o sobrenadante para realização dos ensaios de filtração frontal. Portanto, a partir desse momento, a expressão água bruta (AB) refere-se à água sintética preparada por esta metodologia.

A bentonita e a infusão de erva mate foram adicionadas à água para obter cor e turbidez, de modo que esses parâmetros alcancem de 240 a 618 uH e de 8 a 22 uT. Os parâmetros cor e turbidez da água bruta eram mantidos estáveis na medida do possível durante as carreiras de filtração.

A água bruta era novamente produzida sempre que os parâmetros de qualidade deixavam de ser os desejados.

#### 3.6.2 Sistema piloto de filtração frontal

O sistema piloto foi montado de forma a trabalhar com fluxo contínuo, promovendo a filtração frontal através do elemento filtrante. O sistema funciona a partir da alimentação da água bruta, por uma bomba responsável por recalcar a água até o elemento filtrante de madeira. A pressão é regulada pela redução da vazão de água de retorno, através do fechamento do registro agulha, e observada no manômetro localizado antes da entrada do elemento filtrante (Figura 21). Com o aumento da pressão, ocorre a filtração da água bruta através do elemento filtrante. Toda a água filtrada, após passagem pela madeira, era coletada para realização das análises dos parâmetros de qualidade da água conforme Tabela 3.



Figura 21 – Esquema de funcionamento do sistema piloto inicial

Antes de cada operação, realizou-se a remoção de todo o ar das tubulações, a fim de evitar a pressurização de ar na madeira, o que pode causar secagem do material e consequente redução do fluxo de água. E a bomba de recalque foi mantida afogada por meio da elevação da caixa d'água.

A madeira foi inicialmente fixada ao sistema piloto por uma bucha de redução de cobre, conforme Figura 22. O sentido do fluxo de água na planta foi observado para acoplagem no sistema de filtração, a fim de manter o mesmo sentido.



Figura 22 - Fixação da madeira no sistema piloto inicial

Notas: (1) Madeira; (2) Bucha de redução.

No decorrer da pesquisa o sistema piloto foi sofrendo alterações a fim de otimizar as coletas das amostras dos elementos filtrantes, assim como a produção da água bruta, resultando em um piloto nas configurações apresentadas na Figura 23.





Nesta configuração as amostras de madeira eram acopladas ao sistema por mangueira e braçadeira de metal (Figura 24).



Figura 24 – Fixação da madeira no sistema piloto final

#### 3.6.3 Preparação dos elementos filtrantes de Pinus elliottii

Foram realizados ensaios preservando as amostras de pinus de duas maneiras distintas.

#### 3.6.3.1 Ensaio I

As amostras foram preservadas em água ultrapura 24 horas após o corte. Ficaram imersas de 6 a 20 dias conforme eram realizados os ensaios de filtração. As amostras foram cortadas com comprimento de  $5,83 \pm 1,91$  cm, garantindo a ausência de nó de pinus em todo o comprimento do elemento filtrante. Este cuidado foi tomado a fim de evitar caminhos preferenciais que pudessem fazer com que a água produzida escoasse antes da extremidade da madeira, garantindo a passagem da água por todo o comprimento. Nesta fase utilizou-se o sistema piloto apresentado na Figura 22, Item 3.6.2, e os elementos filtrantes apresentavam diâmetro médio de  $1,13 \pm 0,17$  cm. Foram realizados ensaios aplicando as pressões de 20, 30 e 40 psi.

Os parâmetros de cor verdadeira, COT e absorbância 254 nm foram analisados separadamente, um parâmetro para cada elementos filtrantes, devido à baixa vazão de água produzida (Tabela 5). Os demais parâmetros foram analisados em todos os experimentos e elementos filtrantes. O final da carreira de filtração foi determinado quando o volume de 30 mL era produzido pelo elemento filtrante.

Pressão aplicada	Ensaios e parâmetros analisados
	1 ensaio – Absorbância 254 nm
20 psi	1 ensaio – COT
	2 ensaios – Cor verdadeira
	1 ensaio – Absorbância 254 nm
30 psi	1 ensaio – COT
	1 ensaio – Cor verdadeira
40 psi	2 ensaios – Absorbância 254 nm
	2 ensaios – COT
	1 ensaio – Cor verdadeira

Tabela 5 – Pressões aplicadas e parâmetros de qualidade de água analisados, nos experimentos de filtração frontal em pinus – Ensaio I

#### 3.6.3.2 Ensaio II

No Ensaio I realizou-se a coleta das amostras, e 24 horas depois as mesmas foram imersas em água ultrapura até o momento dos ensaios, no entanto, a remoção de turbidez não foi satisfatória, e optou-se por fazer novos experimentos, aplicando o elemento filtrante preservado em água ultrapura imediatamente após o corte (BOUTILIER et al., 2014). As amostras foram preservadas de 1 a 5 dias em água ultrapura até o momento de utilização nos ensaios de filtração.

Além disso, realizou-se uma adaptação no sistema piloto a fim de permitir a acoplagem de dois elementos filtrantes com maiores diâmetros, se comparado ao Ensaio I, utilizando a madeira pinus. O diâmetro das amostras acopladas neste sistema foi de  $1,47 \pm 0,07$  cm.

Com intuito de identificar a melhor pressão e o melhor comprimento de funcionamento para o sistema de filtração, quando utilizou-se o pinus como elemento filtrante, foi realizado o planejamento conforme metodologia apresentada por Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2007.

Os parâmetros variados no planejamento experimental foram o comprimento da amostra de pinus (cm) e a pressão (psi) aplicada no sistema. Na Tabela 6 estão apresentados os níveis de variação dos parâmetros para o planejamento experimental e na Tabela 7 apresentamse as condições dos experimentos conforme metodologia do delineamento do composto central rotacional (DCCR)  $2^2 + 4$  axiais com triplicata no ponto central das condições do sistema piloto, totalizando 11 experimentos.

O planejamento experimental pode indicar quais as melhores condições para o funcionamento de um sistema. Neste caso, foi aplicado com objetivo de buscar o melhor comprimento e a melhor pressão a serem aplicados para a madeira pinus a fim de obter maior remoção dos parâmetros de qualidade da água (turbidez, cor aparente e verdadeira, condutividade, absorbância 254 nm e COT).

Tabela 6 – Níveis das variáveis para as condições iniciais aplicadas no sistema piloto

Parâmetros	Variáveis	Níveis				
		-1,414	-1	0	1	+ 1,414
Comprimento (cm)	$q_1$	1,55	3,0	6,5	10	11,45
Pressão (psi)	$q_2$	16	20	30	40	44

Nota:  $q_1$  = Comprimento (cm) e  $q_2$  = Pressão (psi).

Condiaãos ornanimentais	Danâmatraa
triplicata no ponto central para as condições iniciais	aplicadas no sistema piloto
Tabela 7 – Delineamento do composto central ro	otacional $2^2 + 4$ axiais com

	Condições experimentais		Parâmetros		
Experimento q <sub>1</sub>	<b>q</b> <sub>1</sub>	$\mathbf{q}_2$	Comprimento (cm)	Pressão (psi)	
1	-1	-1	3,0	20	
2	1	-1	10	20	
3	-1	1	3,0	40	
4	1	1	10	40	
5	0	0	6,5	30	
6	0	0	6,5	30	
7	0	0	6,5	30	
8	-1,414	0	1,55	30	
9	0	-1,414	6,5	16	
10	1,414	0	11,45	30	
11	0	1,414	6,5	44	

Nota:  $q_1$  = Comprimento (cm) e  $q_2$  = Pressão (psi).

#### 3.6.4 Preparação dos elementos filtrantes de bambu

Os ensaios de filtração em bambu foram realizados a fim de verificar a influência da pressão na filtração. Foram realizados experimentos aplicando as pressões de 20, 30 e 40 psi no sistema piloto que está apresentado na Figura 23, do item 3.6.2, que permitia a acoplagem de três amostras de bambus com 7,0 cm de comprimento. As amostras apresentavam diâmetro externo médio de 1,38  $\pm$  0,20 cm e diâmetro interno médio de 0,50  $\pm$  0,11 cm

A pressão de 20 psi apresentou melhor remoção de turbidez, e foi aplicada em amostras com comprimento de 3,5; 7,0 e 14,0 cm. Este teste foi realizado a fim de verificar a influência do comprimento na qualidade da água produzida e na vazão do sistema. O que pode também indicar qual a estrutura do bambu é responsável pela retenção de partículas, se o diafragma ou a parede do colmo. Essas amostras apresentavam diâmetro externo médio de 1,61  $\pm$  0,33 cm e diâmetro interno médio de 0,47  $\pm$  0,19 cm.

#### 3.6.5 Parâmetros de controle da filtração frontal

Os parâmetros de qualidade monitorados foram: cor aparente e verdadeira, turbidez, pH, temperatura, condutividade, carbono orgânico total (COT) e absorbância UV ( $\lambda = 254$  nm) para a água bruta sintética (AB) e água produzida (AP).

O volume de água produzida (AP), o tempo de filtração, a pressão de entrada ( $P_e$ ) da água bruta sintética (AB) e o diâmetro da superfície filtrante foram determinados para cálculo da área superficial do pinus, área superficial do bambu e taxa de filtração, conforme Equações (26), (27) e (28).

No caso do cálculo da área superficial do bambu, supôs-se que a passagem da água ocorre apenas pela parede do colmo, assim a área superficial do elemento filtrante foi calculada de maneira diferente da área do pinus (Figura 25). O cálculo foi realizado mediante a subtração da área total, referente ao diâmetro externo do bambu, e da área da cavidade do colmo, referente ao diâmetro interno do bambu, obtendo-se a área da parede do colmo.

Figura 25 – Diâmetros dos elementos filtrantes de pinus e bambu



Notas: (A) Pinus; (B) Bambu; dsp – Diâmetro da superfície filtrante do pinus;  $d_i$  – Diâmetro interno bambu e  $d_e$  – Diâmetro externo bambu.

$$a_p = \frac{\pi . \, d_{sp}^2}{4} \tag{26}$$

Em que:  $a_p$  – Área superficial do elemento filtrante de pinus (m<sup>2</sup>) e  $d_{sp}$  – Diâmetro da superfície filtrante do pinus (m).

$$a_{b} = \frac{\pi \cdot (d_{e}^{2} - d_{i}^{2})}{4}$$
(27)

Em que:  $a_b - Area$  superficial do elemento filtrante de bambu (m<sup>2</sup>);  $d_e - Diâmetro$  externo do bambu (m) e  $d_i - Diâmetro$  interno do bambu (m).

$$q = \frac{V}{a.t} \tag{28}$$

Em que: q – Taxa de filtração ( $m^3 m^{-2} dia^{-1}$ ); V – Volume de água produzida ( $m^3$ ); a – Área superficial do elemento filtrante ( $m^2$ ) e t – Tempo de filtração (dia).

Cabe ressaltar, que a MEV foi realizada na superfície das amostras aplicadas no elemento filtrante, de modo a observar a superfície colmatada. As ampliações, e o preparo das amostras, foram realizados de acordo com os procedimentos apresentados no item 3.4.2.
# 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

# 4.1 MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A realização da microscopia ótica se mostrou bastante interessante para análise das amostras antes da realização da microscopia eletrônica de varredura (MEV), principalmente devido ao corte das amostras ser realizado com lamina afiada, o que poderia provocar amassamento da sua superfície. Assim foram analisadas em MEV as amostras que apresentavam os poros mais aparentes (Figura 26 e Figura 27).

Os poros maiores do pinus que são observados na Figura 26 (linha continua) são os canais resiníferos. Ao redor dos canais resiníferos é possível verificar o alinhamento dos traqueídeos (finas linhas observadas dentro da região delimitada pela linha pontilhada), que podem ser vistos na Figura 27 com maior ampliação.



Figura 26 - Superfície do pinus - Microscopia ótica

Notas: Linha pontilhada – Traqueídeos alinhados; Linha contínua – Canais resiníferos.

A água a ser tratada, que passa através do elemento filtrante de pinus atravessa os traqueídeos. Porém, segundo Boutilier et al. (2014), a principal estrutura responsável pela retenção de partículas na filtração são as pontoações (Figura 28), conforme explicado no item 2.3.2.1.

Figura 27 – Superfície do pinus – MEV



Notas: Imagem a esquerda X50 e direita X250. Linha pontilhada – Traqueídeos alinhados; Linha contínua – Canais resiníferos.

As pontoações apresentam uma estrutura em seu interior chamada torus, que é uma membrana que protege os traqueídeos contra entrada de ar. Ao redor do torus se encontra uma membrana porosa chamada margo, que permite a passagem de água na planta. Os margos são compostos por fios de microfibrilas que tem dimensões menores que as pontoações (ALBUQUERQUE, 2000; HACKE et al., 2015; SILVA, 2007). Os margos não foram dimensionados neste estudo.

Figura 28 - Corte longitudinal do pinus - MEV



Notas: Imagem da esquerda X250 e direita X500. Linha pontilhada – Traqueídeo em corte; Setas – Pontoações.

A Figura 29 mostra imagens de uma amostra de *Drepanostachyum falcatum* (bambu) seca e uma amostra verde. É possível verificar que o bambu seco apresenta seus poros mais abertos, o que pode indicar que o bambu seco promoveria menor retenção de partículas, em comparação com o bambu verde, em que os poros não são aparentes. Portanto, para realização dos ensaios de filtração com o elemento filtrante de bambu optou-se por coletar bambus mais verdes, e preservá-los em água a fim de mantê-los úmidos.



Figura 29 - Superfície do bambu - Microscopia ótica

Notas: (A) Bambu seco e (B) Bambu verde. Linha contínua - Feixes vasculares.

Outro fato interessante que pode ser observado na Figura 29, Figura 30 e Figura 31 é que os poros do bambu apresentam diâmetros menores na parte mais externa da parede do colmo e maiores na parte interna da parede do colmo. Além disso, os poros são observados em pares, lado a lado, e anatomicamente, são chamados vasos metaxilema (Figura 31), esses são os canais condutores de água do bambu.

Além disso, os elementos filtrantes de bambu apresentam estrutura composta por nó e entrenó. Para fins de filtração, a região responsável pela retenção de partículas é ao mesmo tempo a que permite a passagem de água. Desta forma, analisando a Figura 32, é possível verificar que no nó do bambu, existem poucos poros, e sua estrutura é desorganizada.

A Figura 33 mostra que a estrutura do diafragma apresenta a mesma estrutura de vaso metaxilema, porém os vasos não são ordenados no sentido vertical, o que impede a passagem de água.



Figura 30 - Superfície da parede do colmo do bambu - MEV

Notas: Imagem X22. Linha contínua – Feixes vasculares.



Notas: A – Vasos metaxilema; B – Floema; C – Fibras; D – Parenquima. Imagem da esquerda X50 e direita X250.

Figura 32 - Superfície do nó da madeira bambu (corte) - Microscopia ótica



Notas: (A) Na periferia parede do colmo e no centro parte do diafragma do bambu e (B) Ampliação do diafragma.



Figura 33 – Cortes tangencial do diafragma do bambu – Microscopia ótica

Notas: Linha contínua - Feixes vasculares.

A Figura 34 confirma a baixa quantidade de vaso metaxilema no corte do diafragma do bambu. Além disso, as estruturas que são encontradas não estão alinhadas, as mesmas são distribuídas aleatoriamente, o que indica a distorção dos vasos metaxilema que são encontrados nesta estrutura. Assim, provavelmente a filtração ocorre apenas através das paredes do colmo e não através do diafragma do bambu.

Figura 34 - Corte longitudinal do diafragma do bambu e ampliação - MEV



Notas: Imagem X50. Linha contínua – Feixes vasculares.

A Figura 35 apresenta o vaso metaxilema do colmo do bambu cortado longitudinalmente. É possível observar que na parede do colmo, o vaso metaxilema tem uma tendência linear, seguindo sempre paralelamente a parede. Por isso provavelmente a água a ser tratada entra na extremidade do vaso metaxilema, que se encontra na superfície do corte do bambu e é direcionada no sentido do nó, porém sempre dentro do vaso metaxilema.

Figura 35 - Corte longitudinal da parede do colmo do bambu e ampliação - MEV



Notas: Imagem da esquerda X20 e direita X50. Linha contínua – Vaso metaxilema em corte.

A passagem de água através dos elementos filtrantes de madeira pode ser comparada a passagem de produtos químicos para preservação do bambu. Segundo Liese (1998), as vias de penetração do produto químico são os vasos metaxilema. Além disso, alguns feixes vasculares são direcionados para o diafragma, no sentido horizontal, formando ramificações de vasos distorcidos, que impedem a passagem de água da cavidade do colmo para o diafragma.

A área média, a porosidade e o número de poros foram quantificados a fim de caracterizar a superfície do elemento filtrante, estes parâmetros interferem diretamente na taxa de filtração do sistema. Não se realizou medição destes parâmetros com relação às pontoações, visto que as mesmas localizam-se nas paredes dos traqueídeos, e não representam a superfície do elemento filtrante.

A diferença entre as dimensões dos vasos metaxilema e dos traqueídeos demandou a análise de imagens com diferentes ampliações. X250 para contagem e medição dos traqueídeos e canais resiníferos do pinus (Figura 36), X500 para as pontoações do pinus (Figura 28) e X50 para contagem e medição dos vasos metaxilema do bambu (Figura 37).



Figura 36 - Imagens do pinus - Medição e contagem de poros - MEV

Notas: X250

A contagem e medição dos poros, permitiu análise do diâmetro das pontoações, que é 4 vezes menor que o dos traqueídeos (Tabela 8). O MEV possibilitou a visualização desses traqueídeos e pontoações da madeira *Pinus elliottii* sendo as pontoações integrantes da parede dos traqueídeos condutores dessa madeira (Figura 28 e Figura 36).

Figura 37 - Imagens do bambu - Medição e contagem de poros - MEV



Notas: Imagem X50.

O colmo do bambu é composto por cerca de 50 % de parênquima, 40 % de fibras e apenas 10 % de tecidos condutores (vasos e tubos perfurados) com alguma variação de acordo com a espécie (LIESE, 1985). Na Tabela 8 estão apresentadas as características obtidas pelas análises das imagens de MEV. Para o bambu confirmou-se baixa porosidade devido a presença de poucos vasos condutores.

	Pinus		
	Poros super		
	Traqueídeos	Canais Bosiníforos	Pontoações
	0.01.5	Resilieros	0.004
Diâmetro médio	0,015 mm	0,048 mm	0,004 mm
Área média	0,0002 mm <sup>2</sup>	0,0021 mm²	_
Porosidade	49 %		
Poros mm <sup>-2</sup>	2.181		
Ba	mbu	-	
	Vasos Metaxilema	-	
Diâmetro médio	0,061 mm		
Área média	0,004 mm²		
Porosidade	2 %		
Poros mm <sup>-2</sup>	7,4	-	

Tabela 8 – Medição dos poros das espécies aplicadas como elementos filtrantes

O diâmetro médio dos vasos metaxilema do bambu são 4 vezes maiores que os traqueídeos do pinus, e 16 vezes maiores que as pontoações do pinus conforme apresentado na Tabela 8, e na Figura 37. Além disso, as fibrilas dos margos apresentam diâmetro ainda menor que as pontoações. Assim, os elementos filtrantes de pinus têm maior capacidade de remoção de turbidez que os elementos filtrantes de bambu.

# 4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nesta fase do trabalho determinou-se a capacidade máxima adsortiva do bambu e do pinus. Para isso, esses materiais foram secos, triturados e peneirados, a fim de otimizar o processo de adsorção do corante azul de metileno.

Ainda com o propósito de aprimorar o processo de adsorção determinou-se a carga superficial dos adsorventes. Essa determinação é importante, pois um adsorvato catiônico será adsorvido com maior eficiência em uma superfície negativa, assim como um adsorvato aniônico será mais bem adsorvido em uma superfície positiva (YANG, 2003). Portanto, a partir da determinação da carga da superfície do

adsorvente, o pH da solução (adsorvato) pode ser corrigido para favorecer o processo adsortivo.

O pH da solução em que a carga superficial do adsorvente encontra-se neutra é chamado ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>). A partir do ensaio com solução de KCl 0,1 M, por 24 horas, a 20 °C e agitação de 200 rpm, determinou-se o valor de 4,9 para o pH<sub>PCZ</sub> do pinus e de 5,9 para o pH<sub>PCZ</sub> do bambu (Figura 38).



Figura 38 – Curva pH<sub>zpc</sub> da serragem de pinus e bambu

O azul de metileno, sendo um corante catiônico, terá sua adsorção favorecida em uma superfície negativa. Desta forma a solução de azul de metileno teve seu pH corrigido, a fim de mantê-lo maior que o  $pH_{PCZ}$  dos adsorventes (pH 6,5).

O pH de 6,5 foi escolhido por ser maior que o pH de carga zero dos adsorventes. Além disso, no estudo de Góes (2013), o aumento do pH da solução iônica, causou maior solubilização de extrativos da palha de carnaúba para o meio, o que causaria interferência na leitura de absorbância do corante estudado. Assim, optou-se por aplicar um pH maior que o pH superficial dos adsorventes pinus e bambu, porém não tão alto a ponto de provocar liberação de substâncias para a solução.

Dando continuidade a determinação da máxima capacidade adsortiva do pinus e bambu, foram realizados ensaios para determinação da cinética do processo de adsorção, e também do tempo de equilíbrio. O processo de adsorção entrou em equilíbrio aos 20 minutos para o pinus (Figura 39) e aos 90 minutos para o bambu (Figura 40).

Notas:  $pH_{PCZ}$  Pinus = 4,9;  $pH_{PCZ}$  Bambu = 5,9.

Dos artigos estudados em que se utilizou o azul de metileno como adsorvente, nenhum deles aplicou a temperatura de 15 °C. Nestes estudos a temperatura dos ensaios variou de 20 °C a 80 °C. (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005; CERVELIN, 2010; DOĞAN; ABAK; ALKAN, 2009; GÓES, 2013; HO; MCKAY, 1999; KUMAR; KUMARAN, 2005; LEICHTWEIS; MÓDENES; GERARDI, 2013; OFOMAJA, 2008). Porém, a fim de trabalhar com uma variação de temperatura de 10 °C, e utilizar o agitador orbital (*shaker*) disponível no laboratório aplicou-se a temperatura de 15 °C, e temperaturas maiores que 35 °C não puderam ser aplicadas.



Figura 39 - Cinética de adsorção do azul de metileno - Pinus

Possivelmente o pH aplicado nas soluções de azul de metileno provocou interferência no processo de adsorção. Devido a diferença entre o pH<sub>PCZ</sub> do pinus ser uma unidade menor que o pH<sub>PCZ</sub> do bambu. Essa diferença possivelmente favoreceu a adsorção do azul de metileno pelo pinus devido a maior diferença entre o pH<sub>PCZ</sub> do pinus (4,9) e AM (6,5), comparado ao pH<sub>PCZ</sub> do bambu (5,9).

Os dados contidos na Figura 40 apresentam oscilações no processo de adsorção do azul de metileno pelo bambu para as três temperaturas testadas. Essas oscilações podem indicar pequenas dessorções no decorrer da reação de adsorção. O que pode ser explicado pela baixa afinidade do adsorvente e adsorvato, provavelmente devido a pequena diferença entre o pH da solução (6,5) e o pH do adsorvente (5,9) (diferença de 0,6).

Notas:  $[AM]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .



Figura 40 – Cinética de adsorção do azul de metileno – Bambu

Aplicou-se os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem para os adsorventes pinus e bambu, nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C. É possível observar comparando a Figura 41e Figura 42, que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais para o adsorvente pinus é o modelo de pseudosegunda ordem. Visto que o mesmo apresenta os coeficientes de determinação mais próximos de 1 para as três temperaturas estudadas.



Figura 41 – Cinética de pseudoprimeira ordem – Pinus –  $[AM]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ 

Notas:  $Q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>) e  $Q_e$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>).

Notas:  $[AM]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .



Figura 42 – Cinética de pseudosegunda ordem – Pinus –  $[AM]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ 

Notas:  $Q_t - Q_{uantidade}$  adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>); e t - Tempo (min).

A Tabela 9 apresenta um resumo dos parâmetros cinéticos calculados através da Equação (29) para o modelo de pseudoprimeira ordem, e através da Equação (30) para pseudosegunda ordem. Na mesma tabela é possível constatar, mais uma vez, que o modelo que melhor caracteriza os experimentos realizados com o adsorvente pinus é o modelo de pseudosegunda ordem.

$$ln(Q_e - Q_t) = ln Q_e - k_1 t$$
(29)

Em que:  $Q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_e$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);  $k_1$  – Constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>) e t – Tempo (min).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 \cdot k_2} + \frac{t}{Q_e}$$
(30)

Em que:  $Q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_e$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $k_2$  – Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e t – Tempo (min).

Ao se comparar a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada  $(Q_{e \text{ teórico}})$  através das Equações (29) e (30), e a quantidade adsorvida no equilíbrio obtida nos experimentos ( $Q_{e \text{ experimental}}$ ), o valor calculado que

mais se aproxima do experimental foi o determinado pelo modelo de pseudosegunda ordem.

	I Seddoj			
Temp.	$k_1(min^{-1})$	Q <sub>e teórico</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	$\mathbf{R}^2$	Q <sub>e</sub> experimental (mg g <sup>-1</sup> )
15 °C	0,028	9,95	0,946	14
25 °C	0,023	9,58	0,907	16
35 °C	0,022	5,23	0,258	15
	Pseudos	segunda Or	dem	
Temp.	Pseudos k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	segunda Or Qe teórico (mg g <sup>-1</sup> )	dem R <sup>2</sup>	Qe experimental (mg g <sup>-1</sup> )
Temp. 15 °C	Pseudos k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) 0,008	segunda Or Qe teórico (mg g <sup>-1</sup> ) 14,27	dem <u>R<sup>2</sup></u> 0,995	Q <sub>e</sub> experimental (mg g <sup>-1</sup> ) 14
Temp. 15 °C 25 °C	k2           (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )           0,008           0,010	segunda Or Qe teórico (mg g <sup>-1</sup> ) 14,27 16,98	dem <b>R<sup>2</sup></b> 0,995 0,998	Q <sub>e</sub> experimental (mg g <sup>-1</sup> ) 14 16

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos para adsorção do azul de metileno em pinus

Notas:  $Q_{e \ teórico}$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_{e \ experimental}$  – quantidade adsorvida no equilíbrio obtida nos experimentos (mg g<sup>-1</sup>);  $k_1$  – Constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>);  $k_2$  – Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

Ainda referente à Figura 39 é possível observar uma tendência de aumento da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura até os 60 min, assim como se observa o aumento do  $k_2$  (Tabela 9), o que indica que o aumento da temperatura propicia aumento da velocidade da reação de adsorção. Isso possivelmente ocorre devido a dilatação da serragem de pinus com o aumento da temperatura, que pode propiciar aumento da área superficial, melhorando a capacidade de adsorção do adsorvente (ALMEIDA et al., 2009).

Quanto ao adsorvente bambu, também foram aplicados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (Equação (29)) e pseudosegunda ordem (Equação (30)), nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C. Observou-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem, com coeficientes de determinação mais próximos de 1 para as três temperaturas estudadas (Figura 43 e Figura 44).



Figura 43 – Cinética de pseudoprimeira ordem – Bambu –  $[AM]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ 

Notas:  $Q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_e$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg  $g^{-1}$ ).



Figura 44 – Cinética de pseudosegunda ordem – Bambu –  $[AM]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ 

Notas:  $Q_t - Q_t$  and  $Q_t - Q_t$  Notas:  $Q_t$  Notas:  $Q_t - Q_t$  Notas:  $Q_t - Q_t$  Notas:  $Q_t - Q_t$  Notas:  $Q_t$  Nota

Os dados apresentados na Tabela 10 resumem os parâmetros cinéticos calculados para os modelos de pseudoprimeira ordem (Equação (29)), e pseudosegunda ordem (Equação (30)) para o adsorvente bambu. Constata-se, assim como para o pinus, que o modelo que melhor caracteriza os experimentos é o de pseudosegunda ordem, pois, a quantidade adsorvida calculada ( $Q_{e\ teórico}$ ) se aproximou da quantidade adsorvida obtida nos experimentos ( $Q_{e\ experimental}$ ).

Temp.	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Qe teórico (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>e experimental</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
15 °C	0,029	13,60	0,985	18
25 °C	0,027	8,90	0,659	16
35 °C	0,017	7,10	0,608	17
	Pseudos	segunda Or	dem	
Temp.	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Qe teórico (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qe experimental (mg g <sup>-1</sup> )
<b>Temp.</b> 15 °C	$\frac{k_2}{(g mg^{-1} min^{-1})} \\ 0,005$	Q <sub>e</sub> teórico ( <b>mg g</b> <sup>-1</sup> ) 18,87	<b>R</b> <sup>2</sup> 0,991	Q <sub>e experimental</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) 18
<b>Temp.</b> 15 °C 25 °C	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) 0,005 0,039	Qe teórico (mg g <sup>-1</sup> ) 18,87 16,18	<b>R</b> <sup>2</sup> 0,991 0,994	Qe experimental (mg g <sup>-1</sup> )           18           16

<u>Tabela 10 – Parâmetros cinéticos para adsorção do azul de metileno em bambu</u>

Notas:  $Q_{e \ teórico}$  – Quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_{e \ experimental}$  – quantidade adsorvida no equilíbrio obtida nos experimentos (mg g<sup>-1</sup>);  $k_1$  – Constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>);  $k_2$  – Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

O  $Q_{e\ experimental}$  obtido neste trabalho foi de aproximadamente 16 mg g<sup>-1</sup> para ambos adsorventes, enquanto Góes (2013) testou palha de carnaúba para adsorção do azul de metileno, e obteve  $Q_{e\ experimental}$  de 22,8 mg g<sup>-1</sup> aplicando concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>, a 25 °C e pH 6. Uma possível explicação para o melhor desempenho da palha de carnaúba pode ser a granulometria aplicada, que foi de 0,088 a 0,177 mm para a palha de carnaúba, e no presente trabalho foi de 0,045 mm a 0,212 mm.

Outro tipo de caracterização da adsorção é realizada pela análise dos mecanismos do processo, são eles: transferência de massa do adsorvato presente na solução, à superfície externa do adsorvente; difusão do adsorvato através dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula); e adsorção do adsorvato na superfície dos poros no interior do adsorvente (estado de equilíbrio) (KUMAR; KUMARAN, 2005).

Segundo o mecanismo de difusão intrapartícula, os adsorventes pinus e bambu apresentam três etapas de adsorção, o que representa a

variação da afinidade entre o adsorvato e os poros do adsorvente (Figura 45 e Figura 46).



Figura 45 –Difusão intrapartícula – Pinus – [AM]<sub>i</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>

Nota: Etapa I – (I), Etapa II – (II) e Etapa III – (III).



Figura 46 – Difusão intrapartícula – Bambu –  $[AM]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ 

Nota: Etapa I – (I), Etapa II – (II) e Etapa III – (III).

Além disso, através da análise desse modelo é possível verificar que o pinus entra em estado de equilíbrio (início da terceira etapa), em menor tempo (20 minutos) comparado ao bambu (90 minutos) conforme apresentado na Figura 45 e Figura 46.

Os parâmetros calculados a partir do modelo de difusão intrapartícula (Equação (31)) são apresentados na Tabela 11 para o pinus. Os coeficientes de determinação ( $\mathbb{R}^2$ ) obtidos foram, em sua maioria, próximos de 1. Exceto para temperatura de 35 °C na terceira etapa, que se apresentou abaixo do desejável, o que ocorreu por conta de oscilações da curva no equilíbrio.

$$Q_t = k_{\rm in} t^{0.5} + C \tag{31}$$

Em que:  $Q_t$  – Quantidade adsorvida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>);  $k_{in}$  – Constante de equilíbrio de difusão intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>); t – Tempo (min) e C – Ponto em que a curva intercepta o eixo y, onde o tempo é zero (mg g<sup>-1</sup>).

Tabela 11 – Parâmetros calculados a partir do modelo de difusão intrapartícula – Pinus

Tomp		Etapa	Ι		Etapa	II	]	Etapa I	II
remp.	$\mathbf{k}_{\mathrm{in}}$	С	$\mathbf{R}^2$	$\mathbf{k}_{\mathrm{in}}$	С	$R^2$	k <sub>in</sub>	С	$\mathbf{R}^2$
15 °C	2,6	-0,5	0,912	1,0	5,4	0,999	0,5	7,3	0,950
25 °C	3,5	0,3	0,982	2,1	4,1	0,970	0,5	10,6	0,947
35 °C	4,3	1,4	0,876	1,5	10,2	0,932	-0,2	17,8	0,310

Notas:  $k_{in}$  – Constante de equilíbrio de difusão intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>) e C – Ponto de interseção com o eixo y, referente a espessura da camada limite (mg g<sup>-1</sup>).

Os dados apresentados na Tabela 12 se referem aos parâmetros calculados a partir do modelo de difusão intrapartícula (Equação (31)) para o bambu. Para esse adsorvente, boa parte dos coeficientes de determinação obtidos estão distantes de 1 que seria o ideal. O que pode ser explicado pelas oscilações que ocorreram no decorrer do ensaio de adsorção. Devido à instabilidade das reações adsorvente - adsorvato, que podem ser observadas na Figura 40. Observa-se dessa maneira, que o modelo de difusão intrapartícula possivelmente não é o modelo mais indicado para representar o processo de adsorção do bambu.

Analisando os parâmetros contidos na Tabela 11 e Tabela 12, é possível observar aumento do parâmetro C a cada etapa, o que mostra o aumento da espessura da camada limite da primeira para a última etapa, indicando a maior dificuldade de adsorção de compostos na Etapa III, e conseqüente entrada da adsorção no equilíbrio. Assim como ocorre a redução da constante de difusão intrapartícula  $(k_{in})$ , demonstrando a redução da velocidade do processo, e que os sítios que apresentam maior afinidade com o adsorvente são ocupados no início do processo, e os de menor afinidade são ocupados no final, momento do equilíbrio da adsorção.

Tabela 12 –	Parâmetros	calculados	a partir	do	modelo	de	difusão	intraparti	ícula
– Bambu									

Tomp		Etapa	I	Etapa II		Etapa III			
remp.	k <sub>in</sub>	С	$\mathbf{R}^2$	k <sub>in</sub>	С	$\mathbf{R}^2$	k <sub>in</sub>	С	$\mathbf{R}^2$
15 °C	3,1	0,18	0,961	1,2	6,1	0,896	-0,066	18,5	0,212
25 °C	4,9	0,01	0,935	0,5	12,0	0,342	-0,067	16,6	0,622
35 °C	3,7	2,94	0,674	0,8	10,7	0,778	-0,021	17,3	0,002

Notas:  $k_{in}$  – Constante de equilíbrio de difusão intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>) e C – Ponto de interseção com o eixo y, referente a espessura da camada limite (mg g<sup>-1</sup>).

A fim de analisar a influência da temperatura no processo de adsorção do azul de metileno nos adsorventes pinus e bambu foram construídos os gráficos de Arrhenius (Equação (32)) e Eyring (Equação (33)) (Figura 47 e Figura 48).

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \tag{32}$$

Em que:  $k_c$  – Constante cinética cuja ordem melhor representa os dados experimentais (min^-1); A – Fator pré-exponencial (min^-1);  $E_a$  – Energia de ativação (J mol^-1); R – Constante universal dos gases (8,31441 J  $K^{-1}$  mol^-1) e T – Temperatura (K).

$$ln\left(\frac{k_c}{T}\right) = ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{R.T}$$
(33)

Em que:  $k_c$  – Constante cinética cuja ordem melhor representa os dados experimentais (s^-1); T – Temperatura (K);  $k_b$  – Constante de Boltzmann (1,38065 .  $10^{-23}$  J K^-1); h – Constante de Planck (6,62607 .  $10^{-34}$  J s);  $\Delta S^*$  – Entropia (J K^-1); R – Constante universal dos gases (8,31441 J K^-1 mol^-1) e  $\Delta H^*$  – Entalpia (J).

Seguindo a mesma tendência, os coeficientes de correlação obtidos para o pinus foram razoáveis (0,82 e 0,81), diferentemente dos

coeficientes obtidos para a adsorção em bambu (0,52 e 0,50) (Tabela 13), que provavelmente sofreram a influência da pequena diferença entre o pH do adsorvato e o pH do adsorvente, prejudicando a reação de adsorção do azul de metileno pelo bambu.



Figura 47 - Gráfico de Arrhenius para adsorção de azul de metileno

Notas:  $k_2$  – Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e T – Temperatura (K).



Figura 48 - Gráfico de Eyring para adsorção de azul de metileno

Notas:  $k_2$  – Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e T – Temperatura (K).

Arrhenius								
Adsorvente	E <sub>a</sub> (kJ 1	mol <sup>-1</sup> )	A (s <sup>-1</sup> )	$\mathbf{R}^2$				
Pinus	88,9	91	1,25 . 10 <sup>15</sup>	0,82				
Bambu	54,2	24	$9,17.10^{08}$	0,52				
		Eyring						
Adsorvente	ΔH* (kJ)	ΔS* (J K <sup>-1</sup> )	ΔG* (J K <sup>-1</sup> )	$\mathbf{R}^2$				
Pinus	86,44	35,79	75,77	0,81				
Bambu	51,76	-81,64	76,09	0,50				

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos de ativação

Notas: Parâmetros calculados para 25 °C.

A energia de ativação de 60 a 800 kJ mol<sup>-1</sup> caracteriza adsorção química. Para adsorção física a energia de ativação varia de 5 a 40 kJ mol<sup>-1</sup> (NOLLET et al., 2003). A partir dos dados apresentados na Tabela 13 é possível caracterizar a adsorção promovida pelo pinus como predominantemente química. Possivelmente devido a reações ocorridas entre substâncias como a resina, que mesmo após a lavagem podem ter persistido na superfície da madeira e reagido com o azul de metileno.

Porém a adsorção provida pelo bambu fica exatamente no limiar entre a adsorção química e física, além disso, devido ao baixo coeficiente de determinação para este modelo, não é possível afirmar se o resultado de energia de ativação está correto.

Uma alta energia de ativação na adsorção corresponde à alta dependência da constante de velocidade à temperatura. Ou seja, a cinética de adsorção (velocidade da reação) do pinus é mais influenciada pela temperatura que a do bambu. O fato de a energia de ativação da adsorção ser positiva significa que com o aumento da temperatura ocorre o aumento da constante cinética, ou da velocidade da reação de adsorção (ATKINS; DE PAULA, 2006).

Aplicando a fórmula de Eyring, Equação (33), é possível determinar os parâmetros termodinâmicos de ativação da adsorção (Tabela 13) (SISMANOGLU et al., 2004). Os valores positivos (86,44 e 51,76 kJ) de entalpia de ativação ( $\Delta$ H\*) sugerem que os processos de adsorção são endotérmicos. Os valores positivos (75,77 e 76,09 J K<sup>-1</sup>) de energia livre ( $\Delta$ G\*) sugerem que o processo não é espontâneo e necessita de energia para promover a adsorção. Com relação à entropia ( $\Delta$ S\*), para o pinus obteve-se valor positivo (35,79 J K<sup>-1</sup>), o que

demonstra a espontaneidade do processo, contudo para o bambu o valor negativo (-81,64 J K<sup>-1</sup>) representa processo não espontâneo, porém conforme apresentado anteriormente, o coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,5$ ) não permite a confirmação dos parâmetros termodinâmicos obtidos para o adsorvente bambu (Tabela 13).

Quanto à adequação aos modelos de isotermas, foram testados os modelos de Langmuir (Equação (34)) e Freundlich (Equação (35)).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$
(34)

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \tag{35}$$

Em que:  $Q_e$  – Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);  $Q_{max}$  – Quantidade máxima adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $C_e$  – Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $K_L$  – Constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $K_f$  e  $n_f$  – Constantes da isoterma de Freundlich.

O modelo de Sips não pode ser testado devido à escolha das concentrações iniciais do adsorvato. Ao aplicar o modelo de Sips, os primeiros 4 pontos se aglomeravam no início do gráfico, e o último no final, o que causava uma baixa representatividade para este modelo.

Tanto o adsorvente pinus como o adsorvente bambu apresentaram melhores coeficientes de correlação para o modelo de Langmuir. O que indica adsorção em monocamada, em que a adsorção é limitada (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Ou seja, a partir de uma determinada concentração o adsorvente não tem capacidade de continuar adsorvendo, momento em que ocorre a saturação (Figura 49 e Figura 50).

O fator de separação ( $R_L$ ) foi obtido, por meio da constante de Langmuir ( $K_L$ ), aplicada a Equação (36). Para os dois adsorventes estudados (pinus e bambu) em todas as temperaturas estudadas o  $R_L$ apresentou valores entre 0 e 1. O que indica que a reação de adsorção é favorável (Tabela 14 e Tabela 15).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \tag{36}$$

Em que:  $R_L$  – Fator de separação;  $K_L$  – Constante de Langmuir ( $L^{-1}$  mg) e  $C_i$  – Concentração inicial de adsovato (mg  $L^{-1}$ ).



Figura 49 - Isoterma de adsorção do azul de metileno em pinus

Notas:  $Q_e$  – Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>) e [AM]<sub>e</sub> – Concentração de azul de metileno no equilíbrio.

Q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)  $[AM]_{e}$  (mg L<sup>1</sup>) —Temp. 15 °C -Temp. 25 °C 

Figura 50 – Isoterma de adsorção do azul de metileno em bambu

Notas:  $Q_e - Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>) e [AM]<sub>e</sub> - Concentração de azul de metileno no equilíbrio.$ 

É possível observar que a quantidade máxima adsorvida obtida pelo modelo de Langmuir é maior para o pinus (37, 39 e 47 mg  $g^{-1}$ ) em comparação ao bambu (26, 22 e 38 mg  $g^{-1}$ ). O que mais uma vez pode

indicar a influência da diferença do pH entre adsorvato e adsorvente, favorecendo a adsorção do azul de metileno pelo pinus (Tabela 14 e Tabela 15).

		Langmu		Freundlic	h		
Temp.	<b>Q</b> <sub>máx</sub>	KL	_			K <sub>f</sub>	
	$(\mathbf{mg} \mathbf{g}^{-1})$	$(L mg^{-1})$	$\mathbf{R}^2$	R <sub>L</sub>	n <sub>f</sub>	$(L mg^{-1})$	$\mathbf{R}^2$
15 °C	37	0,020	0,993	0,31	1,8	1,264	0,874
25 °C	39	0,054	0,996	0,16	2,2	0,390	0,914
35 °C	47	0,029	0,997	0,22	2,0	0,512	0,939

Tabela 14 – Parâmetros calculados por modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich - Pinus

Notas:  $Q_{max}$  – Quantidade máxima adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  – Constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $K_f$  e n<sub>f</sub> – Constantes da isoterma de Freundlich e R<sub>L</sub> – Fator de separação.

Tabela 15 – Parâmetros calculados por modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich - Bambu

		Langmuir					h
	Q <sub>máx</sub>	KL				K <sub>f</sub>	
Temp.	$(\mathbf{mg} \mathbf{g}^{1})$	$(L mg^{-1})$	$\mathbf{R}^2$	R <sub>L</sub>	n <sub>f</sub>	$(L mg^{-1})$	$\mathbf{R}^2$
15 °C	26	0,036	0,991	0,19	2,4	0,477	0,957
25 °C	22	0,108	0,994	0,07	2,6	0,366	0,906
35 °C	38	0,041	0,990	0,16	2,4	0,316	0,906

Notas:  $Q_{max}$  – Quantidade máxima adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  – Constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $K_f$  e n<sub>f</sub> – Constantes da isoterma de Freundlich e R<sub>L</sub> – Fator de separação.

A Figura 51 mostra a retenção da serragem de pinus e bambu que promoveram a adsorção do azul de metileno. Além das soluções obtidas posteriormente à adsorção e filtração, em que é possível observar a diferença entre a concentração inicial das soluções e a concentração após o processo de adsorção.

É possível observar remoção do AM quando se compara a coloração da amostra de concentração inicial com a coloração da amostra após a adsorção com serragem de pinus e bambu, para as imagens com concentração menor que 250 mg  $L^{-1}$  de AM (Figura 51).



Figura 51 – Membranas de filtração e soluções obtidas após 150 min de tempo de contato com a serragem.

Notas: AM - Azul de metileno; KCl - Cloreto de potássio.

### 4.3 FILTRAÇÃO FRONTAL EM PINUS ELLIOTTII – ENSAIO I

Nesta fase do trabalho foram aplicadas amostras de pinus que secaram por 24 horas e então foram preservadas em água ultrapura até o momento da realização dos ensaios. Devido ao tempo que as amostras ficaram em condições ambiente, parte da resina foi expulsa, e foi possível observá-la grudada na casca das amostras. Além disso, a água de preservação apresentou gotículas de resina em sua superfície, aparentemente, a resina é hidrofóbica, considerando que não se observava resina na água filtrada. Assim, é possível que a resina tenha sido removida na água de preservação (Figura 52).

Geralmente em trabalhos relacionados a tratamento de água as coletas e análises são realizadas em intervalos de tempo. Neste trabalho as coletas e análises de qualidade da água foram realizadas a cada 10 mL de água produzida pelo elemento filtrante.

Assim, a coleta 1 se refere a análise dos primeiros 10 mL de água produzida (0 a 10 mL), a coleta 2 se refere à segunda coleta de 10 mL (10 a 20 mL) e a coleta 3 se refere à terceira coleta de 10 mL de água produzida (20 a 30 mL). Ao iniciar o funcionamento do sistema piloto, os primeiros 10 mL de água produzida apresentavam alta turbidez

provavelmente devido a presença de partículas provenientes do corte da madeira. Por isso, os primeiros 10 mL de água produzida pelos elementos filtrantes não foram analisados. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada pressão, utilizando-se elementos filtrantes diferentes para experimento (Exp.).

Figura 52 - Galho do pinus com resina e água de preservação.



Para fins de comparação, analisou-se a taxa de filtração do sistema visto que, o diâmetro dos elementos filtrantes apresentava uma pequena variação, impossibilitando a comparação da vazão.

Os resultados foram analisados por meio da construção de gráficos de barras no Software Microsoft Office Excel 2007.

É possível observar na Figura 53, que o aumento da pressão não implica necessariamente em aumento da taxa de filtração. Comparativamente a taxa de filtração máxima obtida com a aplicação da pressão de 20 psi foi maior  $(6,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1})$  que a taxa obtida com a pressão de 30 psi  $(3,7 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1})$ . Provavelmente devido a maior colmatação do elemento filtrante e maior turbidez da água bruta aplicada ao sistema para a pressão de 30 psi (Figura 54). Enquanto a taxa de filtração mínima obtida para a pressão de 20 psi foi de 0,5 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, e para 30 psi foi de 1,1 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

Porém, percebe-se que a pressão de 40 psi promoveu uma taxa de filtração maior (variação de 1,1 a 11,5 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) quando comparada as outras pressões aplicadas, o que pode indicar o rompimento das membranas das pontoações da madeira de pinus, e consequente aumento na taxa de filtração.

Analisando a Figura 54, observa-se que houve remoção de turbidez para todas as pressões em todos os momentos dos experimentos. Em 75 % das amostras de água produzida analisadas quando aplicou-se a pressão de 20 psi se obteve água com turbidez menor que 5 uT, exigido pelo Anexo X da Portaria 2.914, referente ao padrão organoléptico de potabilidade (BRASIL, 2011a).



Figura 53 – Taxa de filtração (m $^3$  m $^2$  d $^1$ ) – Pinus Ensaio I – Diferentes pressões aplicadas

Notas: Para cada pressão realizou-se experimentos (Exp.) coletando 3 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Ainda na Figura 54 observa-se aumento da turbidez no decorrer de alguns experimentos (2, 4 e 5) de filtração em que se aplicou a pressão de 40 psi, o que pode indicar o rompimento dos torus das pontoações, que promoviam a retenção de partículas, havendo piora na qualidade da água produzida pelo elemento filtrante. No caso dos experimentos 4 e 5 em que se aplicou a pressão de 40 psi, houve aumento da taxa de filtração, e aumento da turbidez no decorrer da carreira de filtração, o que reforça a hipótese de rompimento das estruturas da madeira pinus.

Não é possível afirmar qual a pressão mais adequada para aplicação em elementos filtrantes de pinus devido a variação da turbidez na água bruta. Para a pressão de 20 psi a remoção variou de 16 a 96%, para 30 psi variou de 55 a 94% e para 40 psi de 19 a 97%.

A cor aparente está diretamente relacionada a turbidez, observando a Figura 55, percebe-se que a cor aparente seguiu a mesma tendência que a turbidez. Apresentando melhor remoção para pressão de 30 psi e, redução da remoção no decorrer da carreira em que se aplicou a pressão de 40 psi. Para a pressão de 20 psi a remoção variou de 25 a

80%, para 30 psi variou de 49 a 82% e para 40 psi de 21 a 80%. Assim como para o parâmetro turbidez, não é possível afirmar qual a melhor pressão a ser aplicada para a remoção de cor aparente pelos elementos filtrantes de pinus devido a variação na qualidade da água bruta.



Figura 54 - Turbidez (uT) - Pinus Ensaio I - Diferentes pressões aplicadas

Notas: Para cada pressão realizou-se experimentos (Exp.) coletando 3 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.



Figura 55 - Cor aparente (uH) - Pinus Ensaio I - Diferentes pressões aplicadas

Notas: Para cada pressão realizou-se experimentos (Exp.) coletando 3 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Para os parâmetros cor verdadeira, pH. temperatura, condutividade, absorbância 254 nm e COT, analisou-se apenas uma carreira de filtração para cada parâmetro e pressão. Por isso não é possível afirmar a interferência da pressão para estes parâmetros.

A cor verdadeira da água produzida apresenta remoção mínima de 11 % (30 psi), e máxima de 82 % (30 psi), e se mantêm praticamente constante no decorrer das carreiras de filtração. A cor verdadeira da água bruta aumenta no decorrer das carreiras de filtração. Isso pode ser explicado pela presença de erva mate na água bruta e aumento da sua temperatura por conta do aquecimento da bomba liberando mais cor à água bruta. A temperatura da água bruta teve variação de 26 a 32 °C, e a água produzida teve variação de 25 a 27 °C.

O pH da água bruta variou de 6,3 a 7,5 e o da água produzida foi de 4,8 na primeira coleta, e de 7,6 na terceira coleta, sendo estes os valores mínimos e máximos respectivamente. O baixo valor do pH obtido para a primeira coleta pode ser explicado pela influência do pH<sub>PCZ</sub> do pinus (4,9) ou do pH da água de preservação (5,76  $\pm$  0,5). É possivel sugerir que as coletas iniciais ainda apresentam vestígios da água de preservação fazendo com que o pH seja menor nas primeiras coletas e aumente no decorrer da carreira de filtração, aproximando-se ao valor do pH da água bruta.

Os parâmetros condutividade, absorbância e COT apresentam tendência de redução no decorrer da carreira de filtração, aproximandose dos valores obtidos para a água bruta. Além disso, a coleta 1 de água produzida apresenta os três parâmetros com valores maiores quando comparado a água bruta. Isso pode ser explicado pelo fato de haver passagem de substâncias da madeira para a água produzida, e também pela saída da água de preservação nas coletas iniciais de água produzida. Os valores médios obtidos para estes parâmetros considerando todas as pressões aplicadas estão apresentados na Tabela 16, em que a água produzida apresenta valores maiores em comparação com a água bruta, indicando a passagem de substâncias para a água produzida.

Tabela 10 – Media de condutividade, absorbancia e CO1 – Pinus Elisato I						
Condutivida	de (µS cm <sup>-2</sup> )	Absorbância	a UV 254 nm	COT (	$(mg L^{-1})$	
AB	AP	AB	AP	AB	AP	
111,7	152,1	0,563	2,411	19,8	158,1	

Tabela 16 – Média de condutividade, absorbância e COT – Pinus Ensaio I

Na Figura 56, obtida por MEV é possível observar a crosta na região superior da imagem, formada pela colmatação do elemento filtrante devido a retenção das partículas de bentonita.



Figura 56 – MEV do elemento filtrante colmatado (região superior) – Pinus

# 4.4 FILTRAÇÃO FRONTAL EM Pinus elliottii – ENSAIO II

O planejamento experimental tem como objetivo realizar o cruzamento dos parâmetros, testando as combinações possíveis dos fatores investigados (MONTGOMERY, 1987). Para este trabalho o fator pressão foi limitado pela capacidade da bomba de recalque. O comprimento das amostras foi limitado devido à dificuldade de obter amostras de maior comprimento sem ramificações.

Também se observou a liberação da resina na água de preservação. Além disso, o volume inicial de 10 mL foi descartado devido à alta turbidez resultante de partículas provenientes do corte da superfície da madeira, procedimento que aparentemente não foi suficiente para eliminar toda a água de preservação presente no elemento filtrante.

A partir dos resultados do planejamento experimental construiuse um gráfico de superfície de resposta. Este gráfico foi elaborado a partir da linearização dos dados, e apresentou um coeficiente de determinação dos dados experimentais.

Para este planejamento utilizou-se dos dados obtidos pela análise da terceira coleta de 30 mL produzidos, ou seja, os dados representam as análises dos 60 aos 90 mL de água produzida. Optou-se por este critério devido ao fato de os elementos filtrantes estarem apresentando um comportamento estável comparativamente às coletas anteriores. Além disso, os primeiros mililitros produzidos pelos elementos filtrantes de madeira eram provenientes da água de preservação que era expulsa pela amostra. E também por conta do carreamento de substâncias e partículas da madeira em maior proporção no início da filtração. Os resultados estão apresentados em forma de gráfico tridimensional construído com auxílio do Software Statistica (Figura 57 a Figura 61).

Os coeficientes de determinação ( $\mathbb{R}^2$ ) obtidos para as superfícies de resposta do planejamento experimental aplicado a este trabalho variaram de 0,49 a 0,84, bastante distantes do valor esperado que é próximo a 1. Assim, os parâmetros comprimento e pressão não foram representativos para a análise realizada. Isso pode ser explicado devido a grande variabilidade dos elementos filtrantes aplicados ao sistema de filtração. Segundo Moreschi (2012), a composição do solo, espaçamento entre as árvores, frequência de poda e idade de corte da madeira podem interferir na sua estrutura, densidade e porosidade. O que pode ter causado os baixos coeficientes de determinação ( $\mathbb{R}^2$ ) encontrados no planejamento experimental.

Tratando-se de amostras naturais, uma das dificuldades foi selecionar amostras que possuíam comportamentos idênticos. No caso de uma árvore, os galhos não têm uma composição que se replica, a distância entre as ramificações, assim como o diâmetro dos galhos tem uma distribuição aleatória, o que dificulta o tratamento estatístico dos dados obtidos a partir de diferentes elementos filtrantes aplicados a filtração.

Contudo, é possível perceber que as superfícies de resposta apresentam tendências de comportamentos, que inclusive contribuem para a compreensão do funcionamento do sistema de filtração em madeira, conforme é possível observar da Figura 57 a Figura 61.

Na Figura 57 pode-se observar a tendência das amostras em apresentar maior taxa de filtração quando se aplica maior pressão (44 psi) e menor comprimento do elemento filtrante (1,55 cm), o que é coerente visto que uma maior pressão promove maior vazão, e que o menor comprimento promove menor perda de carga, consequentemente facilita a passagem da água através do elemento filtrante.

Porém na mesma figura pode-se constatar alta taxa de filtração para baixa pressão e alto comprimento. Este fato pode ter ocorrido devido ao uso de uma madeira que facilitava a passagem de água, possivelmente uma amostra mais nova, ou mais verde em relação às outras. Ou seja, esta região pode ter sofrido a influência da variabilidade das amostras coletadas.

A taxa de filtração máxima obtida no Ensaio II, considerando todas as coletas de água produzida foi de 12 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e mínima de 0,77 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Enquanto no Ensaio I, a taxa de filtração máxima foi de 11,5 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e mínima de 0,5 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.



Figura 57 – Superfície de Resposta – Taxa de filtração (m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) – Pinus Ensaio II

Boutilier et al. (2014), obtiveram maior vazão ao aplicar a madeira de pinus conservada em água, quando comparada a madeira seca e posteriormente umedecida, porém a vazão foi determinada aplicando-se água deionizada, ou seja, não realizou-se análise com água que pudesse promover a colmatação do elemento filtrante, diferentemente do presente estudo.

Por meio da análise da superfície de resposta apresentada na Figura 58 pode-se observar que a pressão e o comprimento não apresentaram grande influência na remoção de turbidez, que variou de 92 % a 98 %, diferença de 6 %, para a terceira coleta de 30 mL (60 aos 90 mL) de água produzida. Contudo, levando em conta todas as coletas a remoção de turbidez foi de 88 % a 98 %.

A alta remoção provavelmente ocorreu devido ao fato de as amostras terem sido preservadas imediatamente após o corte. O que pode ter preservado os torus e margos, que ao serem comparados às pontoações promovem maior remoção de partículas conforme explicado no item 4.1 (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 1996).

Este resultado confirma o descrito por Boutilier et al. (2014), os quais consideram a madeira pinus interessante para uso como elemento filtrante, visto que possui vasos curtos e com extremidades fechadas, o que obriga o fluido a passar de um vaso para outro em ziguezague, promovendo a retenção de partículas. Desta forma, a retenção acontece nos primeiros centímetros do elemento filtrante, tornando o

Notas: Gráfico referente à 3ª coleta de 30 mL de AP (60 a 90 mL).

comprimento um fator que não promove grande influência na remoção de turbidez.



Figura 58 – Superfície de Resposta – Remoção de turbidez (%) – Pinus Ensaio II

Notas: Gráfico referente à 3ª coleta de 30 mL de AP (60 a 90 mL).

A variação da turbidez da água bruta aplicada neste ensaio foi de 8 a 16 uT, e o valor máximo de turbidez obtido na água produzida foi de 2,2 uT. Das 87 amostras analisadas neste ensaio, 81 delas apresentavam valor de turbidez menor que 1 uT, ou seja, 93 % das amostras. Neste ensaio a turbidez de todas as amostras estavam em conformidade com o exigido pelo Anexo X da Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (< 5 uT), referente ao padrão organoléptico de potabilidade (BRASIL, 2011a).

Os dados apresentados na Figura 59 demonstram tendência de aumento na remoção de cor aparente em maior comprimento (11,45 cm), além disso, a pressão pareceu promover pouca influência na remoção desde parâmetro. Pode-se considerar que o aumento da remoção de cor aparente com o aumento do comprimento pode ter ocorrido devido ao processo de adsorção, que é otimizado com o aumento da superfície de contato (JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD, 1992). A remoção de cor aparente considerando todas as coletas de água produzida variou entre 71 e 87 %, porém em nenhum momento estava em conformidade com o exigido pelo Anexo X da Portaria 2.914 (< 15 uH) (BRASIL, 2011a).

Figura 59 – Superfície de Resposta – Remoção de cor aparente (%) – Pinus Ensaio II



Notas: Gráfico referente à 3ª coleta de 30 mL de AP (60 a 90 mL).

Segundo a superfície de resposta obtida por meio do planejamento experimental obteve-se um comprimento ótimo de 6,8 cm e uma pressão ótima de 30 psi para promover máxima remoção de cor verdadeira, com  $R^2$  de 0,84 (Figura 60). Contudo, o planejamento experimental é muito sensível, e para afirmar os resultados obtidos, o  $R^2$  deveria estar mais próximo de 1. A variação da remoção de cor verdadeira foi de 27 a 81 %, considerando todas as coletas realizadas.

Na Figura 46 pode-se observar a relação entre a redução da absorbância 254 nm e o comprimento da madeira (cm) e a pressão (psi) aplicada ao sistema.

A melhor remoção de absorbância 254 nm, ocorreu no experimento em que se aplicou um elemento filtrante de menor comprimento (1,55) e maior pressão (44 psi). Considerando que este parâmetro indica a presença de compostos orgânicos nas amostras, elementos filtrantes mais curtos e com aplicação de alta pressão necessitam de um menor volume de água para carreamento das substâncias orgânicas presentes na madeira (Figura 61).

Visto que as superfícies de respostas apresentadas neste momento são provenientes dos resultados obtidos na terceira coleta de água produzida, é evidente que elementos filtrantes mais compridos necessitam de maior volume de água produzida para promover o arraste da matéria orgânica presente no elemento filtrante, apresentando baixa ou nenhuma remoção de absorbância 254 nm (Figura 61). Figura 60 – Superfície de Resposta – Remoção de cor verdadeira (%) – Pinus Ensaio II



Notas: Gráfico referente à 3ª coleta de 30 mL de AP (60 a 90 mL).

Figura 61 – Superfície de Resposta – Remoção de absorbância 254 nm (%) – Pinus Ensaio II



Notas: Gráfico referente à 3ª coleta de 30 mL de AP (60 a 90 mL).

O gráfico de superfície de resposta para remoção do COT não está apresentado, pois houve aumento de no mínimo de 10 %, correspondente ao experimento 8 e máximo de 838 % correspondente ao experimento 4, para uma água bruta com COT de  $13,29 \pm 5,56$  mg L<sup>-1</sup>. Os demais resultados de aumento estão apresentados na Tabela 17.

Diante dos resultados de acréscimo de COT é importante frisar que a cloração não é indicada para aplicação na desinfecção de água tratada por filtração em elementos filtrantes de madeira devido a provável formação de subprodutos da desinfecção (trialometanos).

	Parâmet	Acrésoimo	
Experimento	Comprimento	Pressão	de COT
	(cm)	(psi)	ue con
1	3,0	20	84 %
2	10	20	296 %
3	3,0	40	16 %
4	10	40	838 %
5	6,5	30	279 %
6	6,5	30	438 %
7	6,5	30	348 %
8	1,55	30	10 %
9	6,5	16	124 %
10	11,45	30	345 %
11	6,5	44	251 %

Tabela 17 – Resultados de aumento de COT (%) nos experimentos – Pinus Ensaio II

Para este ensaio, o pH da água bruta variou de 6,2 a 7,0, e o pH da água produzida variou de 5,8 a 7,1, o pH menor para a água produzida comparado ao da água bruta pode indicar a influência do pH<sub>PCZ</sub> do pinus (4,9) ou do pH da água de preservação (5,76  $\pm$  0,5) dos elementos filtrantes de pinus.

A temperatura da água bruta teve variação de 19 a 25 °C enquanto a água produzida apresentou variação de 17 a 20 °C, A maior temperatura da água bruta é explicada por conta do aquecimento da bomba de recalque, a temperatura da água produzida não sofria influência deste aquecimento, pois ocorria resfriamento da água durante a passagem da água através do elemento filtrante.

A Figura 62 mostra o elemento filtrante de pinus utilizado em um dos ensaios de filtração, é possível observar diversas regiões de traqueídeos colmatados. O que comprova a retenção de partículas pelo elemento filtrante (Figura 62).



Figura 62 – MEV da superfície do elemento filtrante colmatado – Pinus Ensaio II

Notas: Imagem X50

## 4.5 FILTRAÇÃO FRONTAL EM Drepanostachyum falcatum

Para os ensaios realizados com a madeira *Drepanostachyum falcatum* (bambu) estudou-se, primeiramente, a pressão ideal a ser aplicada no sistema de filtração, para isso a pressão variou da seguinte maneira: 20, 30 e 40 psi.

As amostras eram coletadas e mantidas em água por no máximo 3 dias, para preservação. Na superfície da água de preservação era possível observar substâncias provenientes das amostras, provavelmente amido liberado pelas mesmas, além disso, o odor da água de preservação era muito forte e desagradável (Figura 63). Lipangile (1985) estudou a construção de sistemas de abastecimento de água utilizando canos de bambu. Uma das maneiras de preparação do bambu era deixar os colmos em um rio durante três meses. Segundo o autor se fossem usados colmos frescos, a água apresentaria um odor extremamente desagradável. Este odor pode surgir devido a degradação do amido devido a preservação por imersão em água (BERALDO et al., 2003).

Cabe ressaltar que a coleta 1 se refere à análise dos primeiros 30 mL de água produzida (0 a 30 mL), a 2 se refere à segunda coleta de 30 mL (30 a 60 mL) e a 3 se refere à terceira coleta de 30 mL de água produzida (60 a 90 mL). Para os parâmetros de taxa de filtração, cor
aparente e turbidez foram realizadas análises a cada 10 mL, sendo que após as análises as amostras eram reservadas até que fossem completados 30 mL para realização das análises dos demais parâmetros de qualidade da água. Por isso, os gráficos de taxa de filtração, cor e turbidez apresentam 9 coletas, cada uma de 10 mL de água produzida, enfatizando que toda a água produzida era analisada. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada pressão.



Figura 63 – Água de preservação do bambu

Observando a Figura 64 percebe-se que a taxa de filtração para as pressões de 20 e 30 psi são parecidas. Porém para a pressão de 40 psi a taxa de filtração é consideravelmente maior. A taxa de filtração máxima e mínima obtida na aplicação da pressão de 20 psi foi de 1,2 a 28 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, para a pressão de 30 psi foi de 3,7 a 31 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, e para 40 psi foi de 26 a 61 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, aumentando com o aumento da pressão aplicada.

É também possível observar que a taxa nas primeiras coletas é maior que nas coletas posteriores, isso ocorre provavelmente devido à colmatação do elemento filtrante no decorrer do ensaio de filtração.

Assim como para a taxa de filtração, a turbidez tem comportamento semelhante nas pressões de 20 psi, com remoção mínima de 11 % e máxima de 97 %, e 30 psi, com remoção máxima de 98 % (Figura 65). A pressão de 40 psi apresenta remoção máxima de 35 %, demonstrando menor eficiência quando comparado as pressões de 20 e 30 psi.



Figura 64 – Taxa de Filtração  $(m^3 m^{-2} d^{-1})$  – Bambu – Análise a cada 10 mL – Diferentes pressões aplicadas

Notas: Para cada pressão realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 9 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Figura 65 – Turbidez (uT) – Bambu – Análise a cada 10 mL – Diferentes pressões aplicadas



Notas: Para cada pressão realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 9 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

No caso da pressão de 20 psi, os ensaios foram realizados em triplicada, porém, dois dos bambus aplicados apresentavam manchas na parede do colmo conforme é possível observar na Figura 66. O que provavelmente influenciou na água produzida por eles. Os bambus que tinham as manchas escuras apresentaram taxa de filtração máxima de 33,7 e mínima 13,3 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e remoção de turbidez máxima de 36 e mínima de 11%. Porém, o que não tinha mancha obteve taxa de filtração máxima de 5,6 e mínima de 1,0 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e remoção de turbidez máxima de 97 e mínima 69 % (Figura 64, Figura 65 e Figura 67). As manchas só foram detectadas posteriormente ao corte da parede do colmo. Portanto, a fim de escolher a melhor pressão para aplicação no sistema piloto com variação do comprimento, os ensaios realizados com as amostras que apresentavam manchas foram descartados.

Figura 66 – Amostras usadas para os experimentos de filtração 20 psi



Figura 67 – Taxa de Filtração (m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), Turbidez (uT) e Cor aparente (uH) – Análise a cada 10 mL – Pressão de 20 psi – Bambu sem mancha



Notas: Realizou-se 9 coletas consecutivas de 10 mL de água produzida (AP).

Quanto a cor aparente para a pressão de 20 psi, os bambus manchados apresentaram remoção mínima e máxima de 12 e 44%,

enquanto que para o bambu sem manchas obteve-se remoção de 58 a 79%, o que corrobora com os resultados de turbidez Figura 67.

Observou-se tendência de melhora da cor aparente da água produzida no decorrer das carreiras de filtração. Não é possível afirmar a influência da pressão na remoção de cor aparente, devido ao aumento dos valores deste parâmetro na água bruta aplicada à pressão de 20 psi. Porém, a pressão de 30 psi apresentou remoção máxima de 80 %, para a pressão de 40 psi obteve-se remoção 34 %, promovendo menor eficiência (Figura 68).





Notas: Para cada pressão realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 9 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

As análises de cor verdadeira para os elementos filtrantes de bambu apresentaram remoção média de 26 %, 38 % e 3 %, para as pressões de 20, 30 e 40 psi respectivamente. Porém, a água bruta aplicada nos ensaios em que se utilizou a pressão de 20 psi apresentava o dobro da cor verdadeira aplicada à pressão de 30 psi. Por isso não é possível afirmar a influência da pressão na remoção de cor verdadeira nos elementos filtrantes de bambu (Figura 69).

Contudo as remoções médias de cor verdadeira não foram satisfatórias. Considerando que a remoção de cor verdadeira é geralmente promovida pelo fenômeno de adsorção, é possível que a baixa remoção nos elementos filtrantes de bambu aplicados a filtração, tenha ocorrido por conta do baixo tempo de contato entre a água bruta e o elemento filtrante. A taxa de filtração média obtida no Ensaio I para o pinus foi de 2,4 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e a remoção média de cor verdadeira foi de 57 %, para o bambu em que se realizou variação de pressão, a taxa de filtração média foi de 23 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e a remoção média de cor verdadeira foi de 22 %. É possível que o aumento do tempo de contato, ou uma menor taxa de filtração aumente a eficiência do processo de adsorção e a remoção de cor verdadeira.

Figura 69 – Cor verdadeira (uH) – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes pressões aplicadas



Notas: Para cada pressão realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 3 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

A pressão aparentemente não causa interferência (Figura 70) no pH da água produzida. Na maioria das análises, o pH da água bruta foi maior que o pH da água produzida. Essa diferença pode ocorrer devido a influência da água de preservação (pH 5,76  $\pm$  0,5). Considerando que o elemento filtrante fica aproximadamente 24 horas em contato com a água também é possível que o pH<sub>PCZ</sub> do bambu (pH<sub>PCZ</sub> = 5,9) possa influenciar no pH da água de preservação, e conseqüentemente no pH da água produzida pelo elemento filtrante de bambu nas coletas iniciais, momento em que a água de preservação é carreada pela água bruta que passa pelo elemento filtrante (fato mais evidente na primeira coleta do primeiro experimento em que se aplicou a pressão de 20 psi).

Para as pressões de 20 e 30 psi detectou-se aumento da temperatura da água bruta, que ocorreu provavelmente devido ao tempo de funcionamento da bomba de recalque (Figura 71). Esse aumento da temperatura durante o ensaio de filtração pode ser responsável pelo

aumento da cor verdadeira na água bruta no decorrer das carreiras de filtração em que se aplicou as pressões de 20 e 30 psi (Figura 69).



Figura 70 – pH – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes pressões aplicadas

Notas: Para cada pressão realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 3 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Figura 71 – Temperatura (°C) – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes pressões aplicadas



Notas: Para cada pressão realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 3 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Contudo, para a pressão de 40 psi não foi observado aumento da temperatura, possivelmente devido a maior taxa de filtração para esta

pressão, que resultou em menor tempo da carreira de filtração. Comparativamente, a taxa de filtração máxima e mínima obtidas para a pressão de 20 psi foi de 28,0 e 1,2 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a pressão de 30 psi obteve-se taxa de filtração máxima de 31,1 e mínima de 3,7 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Porém para a pressão de 40 psi, a taxa de filtração máxima foi de 61,1 e mínima de 26,0 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, valores bastante superiores aos obtidos para as pressões de 20 e 30 psi. Explicando o menor tempo de carreira de filtração e pequena variação da temperatura da água bruta, que no gráfico da Figura 71 se sobrepôs aos valores da água produzida na pressão de 40 psi.

A condutividade da água produzida apresentava valores maiores no início dos ensaios e tende a diminuir até aproximar-se dos valores da água bruta, principalmente para as pressões 30 e 40 psi. Conforme é possível observar na Figura 72, a condutividade pode ser um parâmetro que indica a passagem de íons da madeira para a água produzida.

Figura 72 – Condutividade ( $\mu S~cm^{\text{-2}})$  – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes pressões aplicadas



Notas: Para cada pressão realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 3 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Não é possível afirmar a influência da pressão na absorbância da água produzida devido à variação deste parâmetro na água bruta para as diferentes pressões. Na pressão de 40 psi houve liberação de substâncias orgânicas na água produzida na coleta 1, provavelmente proveniente do elemento filtrante de bambu (Figura 73). Fato que pode indicar que não é recomendável a aplicação de alta pressão (40 psi) em elementos filtrantes de bambu.



Figura 73 – Absorbância 254 nm – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes pressões aplicadas



Os dados apresentados na Figura 74 confirmam a passagem de substâncias orgânicas da madeira para a água produzida, percebe-se que o COT desta é maior que da água bruta em todos os pontos. Porém há uma tendência de redução desse parâmetro no decorrer da carreira de filtração para as pressões de 20 e 40 psi, o que indica a limpeza do elemento filtrante.

Figura 74 – COT (mg  $L^{-1}$ ) – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes pressões aplicadas



Notas: Para cada pressão realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 3 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

A fim de confirmar a influência do comprimento na qualidade da água produzida por elementos filtrantes de bambu, foram realizados ensaios com bambus de 3,5; 7,0 e 14 cm de comprimento e aplicando-se uma pressão de 20 psi, a qual apresentou remoção de turbidez em todas as coletas dos ensaios realizados anteriormente (Figura 64 a Figura 74).

Assim, foram realizadas 6 coletas de 30 mL da água produzida por carreira de filtração, exceto para uma amostra de 14 cm de comprimento, em que foram realizadas 5 coletas. A redução de uma coleta foi necessária devido ao tempo de filtração ter chegado a 4 horas e 30 min para filtração de 140 mL, impossibilitando a continuidade do ensaio, comparativamente ao segundo elemento filtrante também de 14 cm, que demorou 2 horas e 40 minutos para filtração de 180 mL. Essa variabilidade possivelmente ocorreu devido a variação nas amostras coletadas. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada comprimento.

Para os parâmetros de taxa de filtração, cor aparente e turbidez foram realizadas análises a cada 10 mL, que eram reservados até que fossem completados os 30 mL para análise dos demais parâmetros de qualidade da água. Assim os gráficos de taxa de filtração, cor e turbidez apresentam até 18 coletas, cada uma de 10 mL de água produzida, enfatizado que toda a água produzida era analisada.

A taxa de filtração tem tendência de redução com o aumento do comprimento. O que provavelmente ocorre devido ao aumento da perda de carga e consequente redução da velocidade do fluido no elemento filtrante. Facilitando a retenção de partículas e consequente colmatação dos elementos filtrantes. Além disso, no decorrer da carreira de filtração também há a tendência de redução da taxa de filtração que ocorre devido a colmatação do elemento filtrante (Figura 75).

O comprimento de 3,5 cm apresentou taxa de filtração máxima e mínima de 210 e 12,1 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Para o comprimento de 7,0 cm a máxima foi de 94,5 e a mínima de 7,5 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Para o comprimento de 14 cm, a taxa de filtração variou entre 80,3 e 3,6 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

Quanto à turbidez, é possível verificar claramente na Figura 76 que aumento do comprimento promove maior remoção de turbidez. O aumento da colmatação promove essa retenção de partículas. Além disso, percebe-se uma tendência de redução da turbidez da água produzida no decorrer da carreira de filtração.

O comprimento de 3,5 cm apresentou remoção de turbidez máxima de 19 %. Para o comprimento de 7,0 cm a remoção máxima foi de 45 %. Para o comprimento de 14 cm, a remoção de turbidez máxima foi de 87 %.



Figura 75 – Taxa de filtração  $(m^3 m^{-2} d^{-1})$  – Bambu – Análise a cada10 mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante

Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 18 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Figura 76 – Turbidez (uT) – Bambu – Análise a cada 10 mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante



Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 18 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Assim como na turbidez, a Figura 77 apresenta aumento da remoção de cor aparente com o aumento do comprimento dos elementos filtrantes. Este parâmetro também apresenta tendência de redução no

decorrer da carreira de filtração. O comprimento de 3,5 cm proveu remoção de cor aparente máxima de 15 %. Para o comprimento de 7,0 cm a remoção máxima foi de 38 %. Para o comprimento de 14 cm, a remoção de cor aparente máxima foi de 73 %.

Figura 77 – Cor aparente (uH) – Bambu – Análise a cada 10 mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante



Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 18 amostras consecutivas de 10 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Observando as coletas 4 e 5, apresentadas na Figura 78, o aumento do comprimento promove maior remoção média de cor verdadeira, enfatizando a hipótese de que ocorre o processo de adsorção na filtração com elementos filtrantes de madeira.

O que pode ser explicado pelo fato de que houve redução da taxa de filtração nas últimas coletas, aumentando o tempo de contato da água bruta com o elemento filtrante. Além disso, o maior comprimento promove aumento da superfície de contato entre a água bruta e o elemento filtrante, otimizando o processo de adsorção. O comprimento de 3,5 cm proveu remoção de cor verdadeira máxima de 33 %. Para o comprimento de 7,0 cm a remoção máxima foi de 46 %. Para o comprimento de 14 cm, a remoção de cor verdadeira máxima foi de 52 %.

O comprimento apresenta influência no pH da água produzida o que pode ser observado no comprimento de 14 cm em que há maior diferença entre o pH da água bruta e da água produzida (Figura 79). Isso pode ser explicado pela influência do pH da água de preservação  $(5,76 \pm 0,5)$ , ou do pH<sub>PCZ</sub> do bambu que é de 5,9, conforme comentado anteriormente. A variação do pH da água bruta foi de 6,4 a 7,0, e o da água produzida foi de 5,5 a 6,9.





Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 6 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Figura 79 – pH – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante



Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 6 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Assim como para os outros elementos filtrantes, a temperatura da água bruta apresentava aumento no decorrer da carreira de filtração (22 a 28 °C), por conta principalmente do aquecimento da bomba de recalque. Porém a água produzida não sofria influência desse aquecimento, com variação de temperatura de 22 a 25 °C (Figura 80).

Figura 80 – Temperatura (°C) – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante



Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 6 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

A condutividade é um dos parâmetros que pode indicar a passagem de substâncias da madeira para a água produzida. Com o aumento do comprimento, observa-se maior carreamento dessas substâncias para a água produzida (Figura 81). Comparando o comprimento 3,5 cm e 7,0 cm, percebe-se uma tendência de redução da condutividade no decorrer da carreira de filtração, aproximando-se do valor de condutividade da água bruta. Para o comprimento de 14 cm aparentemente o carreamento de substâncias da madeira ocorre mais lentamente, não sendo evidente a tendência de redução deste parâmetro nas coletas finais da carreira de filtração.

O comprimento de 3,5 cm promoveu redução máxima de condutividade em 18 %, e aumento na condutividade em até 71 %. Os demais comprimentos não apresentaram redução, e aumentaram a condutividade da água em até 113 % para o comprimento de 7,0 cm, e em até 330 % para o comprimento de 14 cm.



Figura 81 – Condutividade ( $\mu$ S cm<sup>-2</sup>) – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante

Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 6 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

A absorbância no comprimento de onda de 254 nm também indica a passagem de substâncias orgânicas para a água produzida (Figura 82). Percebe-se que em geral não há redução deste parâmetro, porém no decorrer da carreira de filtração o mesmo tende a aproximarse da água bruta. Percebe-se também que o aumento do comprimento parece aumentar o carreamento de substâncias orgânicas da madeira para a água produzida. O comprimento de 3,5 cm proveu aumento de até 119 %, o comprimento de 7,0 cm aumentou a condutividade em até 133 % e para o comprimento de 14 cm, aumento foi de até 191 %.

O COT apresenta comportamento semelhante a absorbância 254 nm, o aumento do comprimento aumenta o carreamento de matéria orgânica para a água produzida. Além disso, a tendência de redução dos valores de COT no decorrer das carreiras de filtração também ocorre (Figura 83). O comprimento de 3,5 cm promoveu aumento do COT de 55 a 1410 %, para o comprimento de 7,0 cm o aumento foi de 137 a 2513 % e para o comprimento de 14 cm foi de 169 a 3280 %.



Figura 82 – Absorbância 254 nm – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante

Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 6 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

Figura 83 – COT (mg  $L^{-1}$ ) – Bambu – Análise a cada 30 mL – Diferentes comprimentos de elemento filtrante



Notas: Para cada comprimento realizou-se 3 experimentos (Exp.) coletando 6 amostras consecutivas de 30 mL de água produzida (AP) em cada experimento.

A Figura 84 mostra a superfície de um dos elementos filtrantes de bambu colmatado, é possível observar alguns poros que não foram bloqueados. Isso provavelmente ocorreu devido ao maior tamanho dos poros do bambu, comparativamente as dimensões das partículas de argila.



Figura 84 – Superfície de elemento filtrante de bambu colmatado

### 5 CONCLUSÕES

Com relação aos resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa, conclui-se:

- As pontoações, que compõem a estrutura anatômica do pinus, apresentaram dimensões 16 vezes menores que os vasos metaxilema do bambu. Por isso, o pinus promoveu maior remoção de turbidez quando comparado ao bambu.
- A preservação dos elementos filtrantes de pinus imediatamente após o corte permitiu maior remoção de turbidez nos ensaios de filtração quando comparado aos elementos filtrantes que foram secos por 24 horas e depois preservados, ou seja, para maior remoção de turbidez, a madeira pinus deve ser preservada em água imediatamente após o corte.
- A turbidez máxima da água produzida pelo elemento filtrante de pinus, preservado imediatamente após o corte, foi de 2,2 uT, em conformidade com o exigido pela Portaria 2.914 do Ministério do Saúde (< 5 uT) (BRASIL, 2011a). Essa espécie foi a que obteve os melhores resultados de remoção de turbidez neste estudo.
- O comprimento dos elementos filtrantes de pinus não influenciou na remoção de turbidez. Já para os elementos filtrantes de bambu, a melhor remoção foi obtida para o maior comprimento. O comprimento de 3,5 cm apresentou remoção de turbidez máxima de 19 %. Para o comprimento de 7,0 cm a remoção máxima foi de 45 %, e para 14 cm, a remoção máxima foi de 87 %. Para cor aparente, o comprimento de 3,5 cm proveu remoção máxima de 15 %. Para 7,0 cm a remoção máxima foi de 38 %, e para 14 cm, a remoção de cor aparente máxima foi de 73 %.
- A taxa de filtração máxima obtida para os elementos filtrantes de pinus foi de 12 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e para o bambu de 210 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, a mínima foi de 0,5 para o pinus e 1,2 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para o bambu.
- Possivelmente a baixa remoção de cor verdadeira obtida com os elementos filtrantes de bambu quando comparado ao pinus se deva a alta taxa de filtração obtida nos experimentos aplicando o bambu, fato que reduz o tempo de contato entre a água bruta e o elemento filtrante, dificultando o processo de adsorção que geralmente promove a remoção de cor verdadeira. Além disso, os resultados de cor aparente obtidos para a água produzida pelos elementos filtrantes, não estavam em conformidade com o exigido pela

Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (cor aparente < 15 uH) para nenhuma das espécies estudadas (BRASIL, 2011a).

- Na maioria dos experimentos os parâmetros de qualidade da água produzida (turbidez, cor aparente e verdadeira, condutividade, absorbância 254 nm e COT) apresentaram redução de valores do início para o final da carreira, possivelmente devido à colmatação dos elementos filtrantes.
- O COT, a condutividade e a absorbância 254 nm, da água produzida geralmente apresentaram valores maiores no início da carreira de filtração que a água bruta. No decorrer das carreiras, havia tendência de redução, aproximando-se da água bruta. Este comportamento indica a passagem de substâncias, que fazem parte da composição dos elementos filtrantes, para a água produzida na filtração. Fato que inviabiliza a aplicação de cloro como desinfetante após a filtração devido à possibilidade de formação de subprodutos da desinfecção, como os trialometanos.
- A pressão maior que 40 psi não é recomendada para aplicação em filtração utilizando o pinus e o bambu como elemento filtrante, pois, segundo os resultados apresentou baixa remoção de turbidez e em alguns casos houve indícios de rompimento das estruturas dos elementos filtrantes, observados pelo aumento do COT.
- O valor estimado do pH de carga zero da serragem do pinus foi de 4,9 e do bambu de 5,9, o que indica que para adsorção de substâncias catiônicas, o pH da solução deve ser maior que o pH de carga superficial do adsorvente a ser utilizado, e para adsorção de substâncias aniônicas, deverá ser menos que o pH de carga superficial do adsorvente.
- O pH da água produzida pelos elementos filtrantes, apresentava valores baixos nas primeiras coletas, provavelmente devido a influência da água de preservação dos elementos filtrantes (pH de 5,76 ± 0,5), ou mesmo devido ao valor do pH de carga zero dos elemento filtrantes (4,9 para o pinus e 5,9 para o bambu).
- Ambos os adsorventes testados seguem o modelo cinético de pseudosegunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir. Sendo a reação de adsorção favorável segundo o fator de separação (R<sub>L</sub>) obtido pelos parâmetros do modelo de Langmuir. A máxima capacidade adsortiva estimada para a serragem de pinus foi de 47 mg L<sup>-1</sup> e para a serragem de bambu foi de 38 mg L<sup>-1</sup> a 35 °C e pH 6,5.

• Os resultados de filtração apresentaram grande variabilidade, o que dificultou a realização de análises estatísticas. Tal variabilidade pode ser justificada pela aplicação de amostras naturais (elementos filtrantes de madeira), que sofre variação em sua composição e anatomia, dependendo da idade, posição, e poda dos galhos.

Por fim, o pinus foi o elemento filtrante que apresentou melhor eficiência na remoção de turbidez, e também nos ensaios de adsorção do azul de metileno nesta pesquisa.

### 6 RECOMENDAÇÕES

Com base na pesquisa realizada sugere-se:

- Realizar os ensaios de adsorção com variação linear de concentração do adsorvato, a fim de possibilitar a análise por outros modelos de isotermas de adsorção, como a Sips.
- Realizar os ensaios de adsorção com temperaturas maiores que 35 °C (45 a 60 °C), a fim de obter parâmetros termodinâmicos mais concretos e representativos.
- Analisar o bambu como adsorvente, aplicando soluções de azul de metileno com pH inicial maior que 6,5.
- Realizar Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de obter imagens dos margos colmatados. Assim como, dos diferentes comprimentos do bambu aplicado aos ensaios de filtração a fim de analisar a forma e local em que ocorre a colmatação dos elementos filtrantes.
- Buscar outras formas de realizar o corte das amostras para MEV, o uso de micrótomo ou de criofratura podem ser opções. Caso não seja possível a aplicação destes dois métodos, o corte das amostras ainda verdes e úmidas resulta em imagens com melhor qualidade.
- Realizar testes toxicológicos na água produzida por elementos filtrantes de madeira.
- Testar sistema de filtração em série, aplicando elementos filtrantes preservados em água e secos, a fim de promover a remoção de turbidez (preservados em água) e para remoção de cor verdadeira (secos), favorecendo o processo de adsorção.
- Testar a acoplagem de elementos filtrantes em paralelo para aumento da vazão do sistema.
- Testar elementos filtrantes secos a fim de comparar à adsorção do azul de metileno em serragem.
- Testar outras espécies de bambus, diferentes idades e espessuras de colmos. Com diferentes comprimentos e vários nós consecutivos.
- Passar água ultrapura através dos elementos filtrantes para promover o carreamento de partículas e substâncias livres, antes de iniciar a carreira de filtração com a água bruta.
- Aplicar água ultrapura com variação da pressão a fim de verificar a resistência ao rompimento das estruturas anatômicas das espécies.

• Não é recomendada a aplicação de desinfecção com cloro após a filtração em madeira conforme justificado na conclusão deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, C. E. C. DE. Efeito da secagem a 100 °C em membranas de pontoações de Pinus taeda L. **Floresta e Ambiente**, v. 7, p. 129–136, 2000.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v. 56, n. 1, p. 39–50, 1989.

ALMEIDA, C. A. P. et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of colloid and interface science**, v. 332, n. 1, p. 46–53, 1 abr. 2009.

AMARAL, P. A. P. DO. Utilização da flotação por ar dissolvido associada a microfiltração para remoção de cianobactérias em águas de abastecimento. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis/SC, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2652 – 11. Standard Terminology Relating to Activated Carbon**. West Conshohocken, Pensilvânia: ASTM International, 2011

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20<sup>a</sup>. ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.

ARANTES, C. C. Utilização de coagulantes naturais à base de sementes de Moringa oleifera e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas. Dissertação (Mestrado) - Pós Graduação em Engenharia Civil - Faculdade Estadual de Campinas: Campinas/SP, 2010.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical chemistry**. 8<sup>a</sup>. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.

AWWA. **Water quality and treatment**. 6<sup>a</sup>. ed. New York: McGraw-Hill; American Water Works Association, 2010.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer** experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3<sup>a</sup>. ed. Campinas: Ed. da Unicamp, 2007.

BASSETTI, F. DE J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas:

Campinas/SP, 2002.

BERALDO, A. L. et al. Desempenho de um dispositivo para efetuar o tratamento químico de colmos de bambu: Avaliação por ultra-som. III ENECS – ENCONTRO NACIONAL SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS DESEMPENHO, p. 13, 2003.

BHATTACHARYYA, K.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (Azadirachta indica) leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 51–59, abr. 2005.

BOUTILIER, M. S. H. et al. Water Filtration Using Plant Xylem. PLOS ONE, v. 9, n. 2, p. 1–8, jan. 2014.

BRASIL. Ministério de Estado do Meio Ambiente. Instrução Normativa n. 6, de 23 de setembro de 2008. Brasília/DF, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Brasilia/DF, 2011a.

BRASIL. Presidência da República - Casa Civil. Lei n. 12.484, de 8 de setembro de 2011. Brasília/DF, 2011b.

CAMARGO, M. S. et al. Utilização da pinha de pinus elliottii para a adsorção do herbicida diuron. **X Encontro Brasileiro sobre adsorção**, 2014.

CERVELIN, P. C. Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita Salvínia sp. Dissertação (Mestrado) -Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - Universidade do Oeste do Paraná: Toledo/PR, 2010.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1999.

CORRÊA, E. **Filtração de água em membranas de madeira**. TCC (Graduação) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis/SC, 2002.

CRITTENDEN, J. C. et al. **MWH 's Water Treatment Principles and Design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água - Vol. 1 e Vol. 2**. 2<sup>a</sup>. ed. São Carlos/SP: RIMA, 2005.

DOĞAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 1, p. 172–181, 15 maio 2009.

DUTKA, B. J. Membrane filtration: applications, techniques, and problems. New York: M. Dekker, 1981.

EMMENDOERFER, M. L. A utilização da madeira como elemento filtrante em tratamento de água. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis/SC, 2013.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of hazardous materials, v. 162, n. 2-3, p. 616–645, 15 mar. 2009.

FOELKEL, C. GALERIA DE IMAGENS - Blocos de Madeiras de<br/>Coníferas - M213. Disponível em:<br/><http://www.eucalyptus.com.br/GalleryM2/pics/M213.jpg>. Acesso em: 6<br/>mar. 2015a.

FOELKEL, C. GALERIA DE IMAGENS - Blocos de Madeiras de<br/>Coníferas - M214.Disponível em:<br/>em:<br/><http://www.eucalyptus.com.br/GalleryM2/pics/M214.jpg>.Acesso em: 6<br/>mar. 2015b.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010.

FUNASA. **Manual de saneamento**. 3<sup>a</sup>. ed. Brasília, DF: Fundação Nacional de Saúde, 2006.

GÓES, M. C. DE C. Palha da Carnaúba (Copernicia cerifera) como removedor dos Corantes Azul de Metileno e Cristal Violeta. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química Analítica -Universidade Federal do Maranhão: São Luíz/MA, 2013.

GONZAGA, A. L. **Madeira: uso e conservação**. Brasília/DF: IPHAN/MONUMENTA, 2006.

GRAÇA, V. L. **Bambu: técnicas para o cultivo e suas aplicações**. 2<sup>a</sup>. ed. Sao Paulo: Ícone, 1992.

GUERREIRO, S. M. C.; GLÓRIA, B. A. DA. Anatomia vegetal. 2<sup>a</sup>. ed. Viçosa: UFV, 2006.

HACKE, U. G. et al. The Hydraulic Architecture of Conifers. In: **Functional and Ecological Xylem Anatomy**. Cham: Springer International Publishing, 2015. v. 31p. 39–75.

HACKE, U. G.; JANSEN, S. Embolism resistance of three boreal conifer species varies with pit structure. **The New phytologist**, v. 182, n. 3, p. 675–86, jan. 2009.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3-4, p. 171–193, mar. 1999.

HONORIO, J. F. Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná: Toledo/PR, 2013.

HUISMAN, L.; WOOD, W. E. Slow Sand Filtration. Geneva: World Health Organization, 1974.

ISOLANI, D. Filtração de Água de Abastecimento com Esponjas de Poliuretano. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis/SC, 2000.

JANSSEN, J. J. A. Designing and Building with Bamboo. [s.l: s.n.].

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. Test methods for activated carbon - JIS K 1474. Tokyo: Japanese Standards Association, 1992

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3<sup>a</sup>. ed. Curitiba, PR: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 2005.

KUMAR, K. V.; KUMARAN, A. Removal of methylene blue by mango seed kernel powder. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 1, p. 83–93, dez. 2005.

LEICHTWEIS, W. A.; MÓDENES, A. N.; GERARDI, C. Levantamento dos dados cinéticos de adsorção do corante amarelo reativo BF 3R utilizando pseudocaule de bananeira (musa sp). **III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência**, p. 56–62, 2013.

LIESE, W. Anatomy and properties of bamboo. **Bamboo Workshop** Hangzhou, p. 196–208, 1985.

LIESE, W. The anatomy of bamboo culms. Beijing; Eindhoven; New Delhi: INBAR Technical Report No. 18, 1998.

LIPANGILE, T. N. The use of Bamboo as Waterpipes. **Bamboo Workshop Hangzhou**, p. 315–320, 1985.

MELEGARI, S. P. Estudo do mecanismo de ação tóxica da saxitoxina e avaliação de sua adsorção em materiais alternativos para aplicação em sistemas de tratamento de água. Tese (Doutorado) - Programa de Pósgraduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis/SC, 2010.

MIERZWA, J. C. et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78–87, mar. 2008.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments-second** editionQuality and Reliability Engineering International, 1987. Disponível em: <a href="http://doi.wiley.com/10.1002/qre.4680030319">http://doi.wiley.com/10.1002/qre.4680030319</a>

MORESCHI, J. C. **Propriedades da madeira**. 4<sup>a</sup>. ed. Curitiba/PR: UFPR, 2012.

MÜLLER, L. C. Filtração de Água com Escoamento Tangencial Helicoidal em Madeira da Espécie Tabebuia cassinoides (Lam.) DC. TCC (Graduação) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental -Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis/SC, 2013.

NOLLET, H. et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**, v. 53, n. 6, p. 655–65, nov. 2003.

OFOMAJA, A. E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (Mansonia altissima) wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 85–95, set. 2008.

OLIVEIRA, T. F. DE. Drinking water treatment by ultrafiltration: case study at Alto da Boa Vista WTP (São Paulo-SP).São PauloUniversidade de São Paulo, , 28 abr. 2010. Disponível em: <a href="http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-16082010-145800/">http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-16082010-145800/</a>. Acesso em: 3 jun. 2014

PEREIRA, M. A. DOS R. O Uso Do Bambu Na Irrigação Montagem De Um Sistema De Irrigação Por Aspersão De Pequeno Porte, Utilizando Tubulação De Bambu. **Congresso Brasileiro de Engenharia – Conbea**, p. 1–22, 1997.

POBLETE, H.; CUEVAS, H.; DIAZ-VAZ, J. E. Property characterization of Chusquea culeou, a bamboo growing in Chile. Maderas. Ciencia y

tecnología, v. 11, n. 2, p. 129-138, 2009.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 5<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. DE. **Tratamento de água: Tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 2001.

SENS, M. L.; EMMENDOERFER, M. L.; MÜLLER, L. C. Water filtration through wood with helical cross-flow. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–12, 2013.

SILVA, M. DO S. P. DA et al. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. **Revista DAE**, p. 66–73, 2013a.

SILVA, M. R. DA. **Determinação da permeabilidade em madeiras brasileiras de florestas plantadas**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação Interunidades Ciências e Engenharia de Materiais -Universidade de São Paulo: São Carlos/SP, 2007.

SILVA, C. R. et al. Banana peel as an adsorbent for removing atrazine and ametryne from waters. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, p. 2358–63, 2013b.

SISMANOGLU, T. et al. Kinetics and isotherms of dazomet adsorption on natural adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 669–675, 2004.

SUZUKI, M. Adsorption engineering. Amsterdam: Elsevier, 1990.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Adsorption Technology and Design. [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 1998.

TOMBOLATO, A. F. C.; GRECO, T. M.; PINTO, M. M. Dez espécies de bambus exóticos mais comuns no paisagismo no Brasil. **Revista Brasileira de Horticultura Ornamental**, v. 18, n. 2, p. 105–114, 2012.

TONETTI, A. L. et al. Avaliação da partida e operação de filtros anaeróbios tendo bambu como material de recheio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 1, p. 11–16, mar. 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division (American

Society of Civil Engineers. Sanitary Engineering Division), v. 89, n. 17, p. 31–60, 1963.

WHO; UNICEF. Progress on sanitation and drinking-water - 2014 update. ... Monitoring Programme for water supply and sanitation ..., p. 1–78, 2014.

YANG, R. T. Adsorbents: fundamentals and applications. Hoboken/New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

## APÊNDICES

# Apêndice I – Microscopia ótica e Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 85 e Figura 86 mostram imagens obtidas por microscopia ótima e microscopia eletrônica de varredura, da interface cerne e alburno da madeira pinus.

Figura 85 – Interface do cerne e alburno da madeira pinus - microscopia ótica



Figura 86 - Interface do cerne e alburno da madeira pinus - MEV



Notas: Imagem da esquerda X22 e direita X100

# Apêndice II – Teste de saturação do microfiltro usado para filtração das soluções de azul de metileno

Para remoção do adsorvente da solução e posterior análise espectrofotométrica, foi utilizado Kitazato de filtração a vácuo e microfiltro de fibra de vidro (GF1 – Macherey-Nagel) com capacidade de retenção de 0,7  $\mu$ m, de modo a remover partículas em suspensão que poderiam interferir na análise.

O gráfico apresentado na Figura 87 foi construído a fim de verificar a interferência da filtração das soluções de AM na leitura da absorbância ( $\lambda = 665$  nm) das mesmas. As amostras com concentração variando entre 0,1 e 10 mg L<sup>-1</sup> foram filtradas em microfiltro em alíquotas de 5 mL até totalizar 25 mL de amostra filtrada. Esse procedimento foi realizado utilizando uma membrana para cada concentração. Ou seja, a cada 5 mL filtrados, acontecia gradativamente a saturação da membrana. Os coeficientes de determinação obtidos pela linearização de cada uma das curvas apresentadas no gráfico da Figura 87, estão expostos na Tabela 18. É possível observar que a curva construída com os primeiros 5 mL de amostra filtrados apresentou um R<sup>2</sup> menor que o obtido pela filtração de 25 mL de amostra, apresentando um R<sup>2</sup> mais próximo de 1.



Figura 87 – Teste de saturação do microfiltro de fibra de vidro

Volume de amostra filtrado	Coeficiente de determinação da linearização (R <sup>2</sup> )
5 mL	0,9436
10 mL	0,9915
15 mL	0,9943
20 mL	0,9938
25 mL	0,9967
Amostra não filtrada	0,9954

Tabela 18 – Coeficiente de determinação das curvas do teste de saturação do microfiltro de fibra de vidro