

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

CEFET-MG

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO DA REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTE ATRAVÉS DO PROCESSO  
DE BIOADSORÇÃO EM RESÍDUOS DE SOJA E BANANA

PATRÍCIA VIEIRA FONSECA

BELO HORIZONTE

2016

PATRÍCIA VIEIRA FONSECA

ESTUDO DA REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTE ATRAVÉS DO PROCESSO  
DE BIOADSORÇÃO EM RESÍDUO DE SOJA E BANANA

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito final para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Patrícia Procópio Pontes

BELO HORIZONTE

2016



Serviço Público Federal – Ministério da Educação  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENGENHARIA  
AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**ATA DE DEFESA FINAL  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

Aos 23 dias do mês de **novembro** de 2016, no *campus* I do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, reuniram-se os professores Patricia Procópio Pontes, Gisele Vidal Vimieiro e Wagner Guadagnin Moravia, para participarem da banca de avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “*Estudo da remoção de corantes de efluente através do processo de bioadsorção em resíduos de soja e banana*” de autoria do(a) aluno(a) **Patricia Vieira Fonseca**, do curso de Engenharia de Ambiental e Sanitária. Uma vez avaliado, o trabalho foi declarado:

- Aprovado.  
 Reprovado.

Belo Horizonte, 23 de novembro de 2016.

Banca Examinadora:

*Patricia Pontes*

\_\_\_\_\_  
Profª. Orientadora: Dra. Patricia Procópio Pontes

*Gisele Vidal Vimieiro*

\_\_\_\_\_  
Profª. Dra. Gisele Vidal Vimieiro

*Wagner Guadagnin Moravia*

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Wagner Guadagnin Moravia

## DEDICATÓRIA

Ao meu pai Gilberto Gomes Fonseca

À minha mãe Simone Silvânia Vieira Fonseca

À minha irmã Paula Vieira Fonseca

Aos meus avós Clóvis Gomes Trindade e Floriza Mendes da Fonseca, e aos avós e padrinhos

João Batista Vieira e Bernardina Laura Vieira

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

À Deus e à Nossa Senhora pela proteção divina em momentos difíceis, que mesmo em momentos de dificuldades não me deixaram desacreditar em Sua companhia. Agradeço à Eles pelas bênçãos e graças que recebi em todos os dias de minha vida.

Aos meus pais e minha irmã pelo constante apoio que foram as peças fundamentais para a conclusão do meu curso de graduação, bem como para a conclusão deste trabalho.

À minha orientadora, Professora Dra. Patrícia Procópio Pontes pela orientação e supervisão em tantos anos de parceria em pesquisa e pela cooperação e apoio constantes.

À empresa Evialis, nutrição animal e Doces Antunes pelo fornecimento do material utilizado neste trabalho.

Ao Departamento de Química do CEFET-MG pelo fornecimento da estrutura dos laboratórios essencial para a realização deste estudo.

Ao professor Augusto Bezerra e ao Departamento de Transportes do CEFET-MG por permitir o uso do equipamento para análise elementar das amostras resultantes desse trabalho.

## RESUMO

FONSECA, P. V. **Estudo da remoção de corantes de efluente através do processo de bioadsorção em resíduos de soja e banana.** Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 68 p. 2016.

O setor da industrial têxtil é conhecido por gerar um volume substancial de efluentes contendo uma ampla variedade de corantes resultantes do processo de produção. O uso de resíduos agrícolas como adsorventes naturais tem sido amplamente estudado para a remoção de corantes de efluentes têxteis, sendo aplicado com sucesso em tratamento de baixo custo para águas residuais. Na presente pesquisa, foram realizados estudos de adsorção para investigar a eficiência da remoção de corante violeta de metila 2B a partir de efluente sintético usando resíduo de soja e casca de banana como biossorventes. Os experimentos de adsorção foram realizados em três fases. Na primeira fase, foram utilizados os resíduos agrícolas em condições naturais com o efluente em diferentes faixas de pH, na segunda fase, os experimentos foram realizados após ativação química dos resíduos e, na terceira fase, após a carbonização dos precursores. Após os experimentos verificou-se o ajuste dos dados às isotermas de Freundlich e Langmuir. Os resultados experimentais indicaram que a maior eficiência de remoção ocorreu em experimentos de adsorção utilizando cascas de banana após serem quimicamente ativadas com ácido fosfórico, seguida dos experimentos que utilizaram o carvão ativado. Os tratamentos químico e térmico aumentaram significativamente o desempenho do bioadsorvente de resíduo de soja em comparação com seu estado natural. As cascas de banana e o resíduo de soja indicaram ser adsorventes de baixo custo eficientes para a remoção de violeta de metila 2B de efluentes têxteis; contudo, ambos os materiais necessitam de tratamento químico ou físico para se tornarem uma alternativa atraente para o tratamento de efluentes.

**Palavras-chave:** Bioadsorção; resíduo de soja; casca de banana; corante violeta de metila 2B; ativação química; carbonização.

## ABSTRACT

FONSECA, P. V. **Study of effluent dye removal through bioadsorption process in soy meal hull and banana peels.** Monograph (Graduate) - Department of Environmental Science and Technology, Federal Center of Technological Education of Minas Gerais, Belo Horizonte, 68 p. 2016.

Textile industry sector is known for generate substantial volume of effluents containing a large variety of dyes resultant from the production process. The use of agricultural wastes as adsorbents have been extensively studied for the removal of dyes from textile effluents, and successfully applied in low cost wastewater treatment. In this research, adsorption studies were carried out to investigate the efficiency of methyl violet 2B dye removal from synthetic effluent using soy meal hull and banana peels as biosorbents. The batch studies were conducted in three phases. First, both agriculture wastes in natural condition in batch at different ranges of pH, second, the biosorbents passed through chemical activation and finally, it was carried the studies precursors carbonized. The experimental results were verified regarding the Freundlich and Langmuir isotherms. The results indicated that the higher removal efficiency occurred in adsorption tests using banana peels chemically activated with phosphoric acid, followed by the material as activated carbon. The chemical and thermal treatments applied to the soy meal hull contributed significantly to the increase in performance of dye removal from the effluent compared to its natural condition. Soy meal hull and banana peels indicated to be interesting low cost adsorbents for the removal of methyl violet 2B from textile wastewater; however, both materials need chemical or physical treatment to become a more attractive alternative.

Key-words: Bioadsorption; soy meal hull; banana peel; methyl violet 2B dye; chemical activation; carbonization.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH – Potencial Hidrogeniônico.

$q_e$  – Concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida [mg/g].

$q_{max}$  – Capacidade máxima do adsorvente [mg/g].

$C_e$  – Concentração de equilíbrio do soluto na fase aquosa [mg L<sup>-1</sup>].

$K_F$  – Constante do equilíbrio de adsorção (constante de Freundlich) [L/g].

1/n – Fator de heterogeneidade de Freundlich

$Q_0$  – Capacidade máxima de adsorção do soluto na formação da monocamada [mg/g].

AC/CA – *Activated Carbon* (Carbono Ativado).

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

ABIT - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial

GLP - gás liquefeito de petróleo

BPF - baixo ponto de fluidez

FIEMG - Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais

SIAM - Sistema Integrado de Informação Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

GMC - carbono mesoporo granular

TBCA - a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos

VM – Violeta de metila

SN - Soja Natural

AS - Soja pH Ácido

SB - Soja pH Básico

SCAG - Soja CA granular

SCAP - Soja CA em pó

STQ - Soja Tratamento Químico

BN - Banana Natural

BA - Banana pH Ácido

BB - Banana pH Básico

BCA - Banana CA granular

BTQ - Banana Tratamento Químico



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do processo de produção têxtil do beneficiamento ao consumidor.....	15
Figura 2: Etapas componentes do processo de beneficiamento de tecidos .....	18
Figura 3: Estruturas químicas do Corante Violeta de metila.....	28
Figura 4: Classificação e variedades de bananas, segundo Linneu e Simmonds .....	36
Figura 5: Perfil de aquecimento do forno mufla durante carbonização do precursor natural ..	39
Figura 6: Versão logarítmica da isoterma.....	43
Figura 7: Absorbância do corante violeta de metila 2B para diferentes comprimentos de onda .....	46
Figura 8: Curva de calibração para o corante (absorbância em função das concentrações) ....	47
Figura 9: Perfis de adsorção do corante nos ensaios de cada bioadsorvente em função do tempo .....	49
Figura 10: Imagens fotográficas do material utilizado no estudo. A- SCAG; B – SCAP; C – SN; D – BCA; E - BN.....	56
Figura 12: Casca de banana em estado natural, 100x; B - Resíduo de soja em condições naturais, 100x; C - Casca de Banana após tratamento químico, 100x; D - Resíduo de soja após tratamento químico, 100x:.....	58
Figura 13: A - Carvão ativado de casca de banana com aumento de 500 x; B - Carvão ativado granular de resíduo de soja com aumento de 500 x; C- Carvão ativado de soja em pó, aumento de 1000x .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das etapas de processamento têxtil e identificação das fontes de poluição .....	16
Tabela 2: Características do processamento de tecidos e dos efluentes gerados.....	19
Tabela 3: Classificação de corantes e suas características .....	26
Tabela 4: Descrição dos adsorventes utilizados nos experimentos .....	40
Tabela 5: Formas lineares da isoterma de Langmuir.....	43
Tabela 6: Eficiência de remoção de corante VM 2B do efluente.....	48
Tabela 7: Dados da isoterma de Langmuir 1 para os ensaios de adsorção.....	52
Tabela 8: Dados da isoterma de Langmuir 2 para os ensaios de adsorção.....	53
Tabela 9: Dados da isoterma de Freundlich para os ensaios de adsorção .....	54
Tabela 10: Ajuste de curva $R^2$ dos modelos para resíduo de soja .....	55
Tabela 11: Ajuste de curva $R^2$ dos modelos para casca de banana .....	55

## SUMÁRIO

Dedicatória.....	iv
Agradecimentos .....	v
Resumo .....	vi
Abstract.....	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas .....	viii
Lista de Figuras .....	ix
Lista de Tabelas .....	x
1. Introdução.....	13
1.1. Objetivo geral .....	14
1.1.1. Objetivos específicos .....	14
2. Referencial bibliográfico .....	15
2.1. O processo industrial têxtil .....	15
2.1.1. Impactos ambientais .....	21
2.2. Princípios e práticas da adsorção .....	23
2.3. Corantes e pigmentos.....	25
2.3.1. Remoção do corante violeta de metila.....	27
2.4. Ativação Química .....	31
2.5. Ativação Física (Carbonização dos precursores naturais) .....	32
2.6. Biorremediantes.....	33
2.6.1. Carvão ativado produzido a partir de precursores naturais .....	34
2.6.2. Resíduo de soja e casca de banana .....	35
3. Materiais e métodos.....	37
3.1. Preparação do adsorvente .....	37
3.1.1. Ativação química das cascas .....	37
3.1.2. Ativação térmica das cascas – carbonização .....	38
3.2 Experimentos de adsorção .....	39

3.2.1. Curva de calibração .....	41
3.3. Isotermas de Adsorção .....	41
3.4. Caracterização dos biossorventes .....	44
4. Resultados e discussões .....	46
4.1. Experimentos de adsorção .....	46
4.1.1. Curva de calibração .....	46
4.1.2. Eficiência de remoção de corante .....	47
4.2. Isotermas de adsorção .....	51
4.2.1. Isoterma de Langmuir.....	51
4.2.2. Isoterma de Freundlich .....	53
4.2.3. Comparativo das Isotermas .....	54
4.3. Caracterização dos adsorventes .....	56
4. Conclusões.....	61
5. Recomendações para trabalhos futuros .....	62
6. Referências bibliográficas .....	63

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil possui a característica de produzir efluentes contendo corantes utilizados no seu processo industrial (GUARATINI; ZANONI, 2000). A remoção de corantes representa um dos maiores desafios do setor no tratamento dos efluentes devido à alta estabilidade dos compostos, o que dificulta a degradação desses corantes pelos sistemas de tratamento convencionais comumente empregados nesse setor (DALLAGO *et al*, 2005). De acordo com Morais (2007), a adsorção apresenta resultados significativos quando empregada no tratamento desse tipo de efluente. A adsorção comparada às outras metodologias de tratamento, é uma técnica que pode ser utilizada para tratar grandes vazões e resulta em um efluente de alta qualidade, possui relativo baixo custo e não gera substâncias tóxicas intermediárias.

Segundo a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABIT, 2013), o Brasil apresenta uma cadeia completa de produção têxtil, compreendendo desde a fabricação das fibras têxteis até a confecção dos tecidos. A indústria têxtil se caracteriza pelo alto consumo de água no processo produtivo, corantes, pigmentos e outros produtos químicos necessários para os diversos tratamentos aplicados aos tecidos (MORAIS, 2007). As etapas do processo têxtil que envolvem o uso de água incluem aquecimento e resfriamento da água, sistemas de umidificação, equipamentos de limpeza, preparação dos tecidos para coloração e lavagem dos tecidos após tingimento e outros tratamentos (LANZA, 2007).

O carvão ativado tem recebido grande atenção recentemente devido à sua capacidade adsorvente na purificação de fluxos gasosos e líquidos (PHAN *et al*, 2006). Ele tem sido vastamente utilizado como adsorvente comercial para diferentes finalidades, e com continuada pesquisa na compreensão de sua estrutura porosa no aperfeiçoamento dos métodos de preparação da superfície adsorvente. As suas aplicações no ramo industrial incluem a “separação e purificação de líquidos e gases, recuperação de solventes, remoção de substâncias tóxicas, remoção de poluentes orgânicos de água potável e também como catalizador ou suporte catalizador” (ALI *et al*, 2011). O carvão ativado é utilizado especialmente para remover compostos de baixo peso molecular (PHAN *et al*, 2006).

Apesar da vasta utilização de carvão ativado como adsorvente em diferentes tratamentos de resíduos industriais, a adsorção por carvão ainda se apresenta como uma alternativa dispendiosa, e esse fato motiva o interesse em encontrar alternativas de produção de carvão ativado de baixo custo (ALI *et al*, 2011). Novas abordagens têm sido introduzidas no sentido de encontrar

adsorventes mais viáveis economicamente, mas também eficazes na remoção dos corantes de efluentes têxteis. Para atender à essa abordagem, materiais alternativos, como produtos naturais, bioadsorventes, resíduos industriais e agrícolas têm sido propostos (GEADA, 2006)

De acordo com Phan *et al* (2006), materiais vegetais se apresentam como bons precursores para a produção de carvão ativado por métodos simples de preparação. O carvão ativado produzido a partir de resíduos vegetais resultantes de processos industriais e agrícolas traz benefícios ambientais pela utilização de materiais antes considerados sem utilidade. Assim, no presente estudo, a alternativa abordada foi a utilização de dois resíduos (resíduo de soja e de banana) como adsorventes para remoção de corantes de efluentes. Ambos são resíduos de agricultura, produzidos em grande quantidade no estado de Minas Gerais.

### **1.1. Objetivo geral**

- Avaliar a eficiência de remoção de corante Violeta de Metila 2B, utilizando adsorventes (em estado natural, após tratamento químico e após tratamento físico) obtidos a partir de resíduo de soja e casca de banana;

#### *1.1.1. Objetivos específicos*

- Avaliar o efeito do pH no processo de adsorção do corante considerando o adsorvente em estado natural;
- Realizar o tratamento químico dos biossorventes naturais e avaliar sua eficiência na adsorção;
- Produzir um carvão ativado de baixo custo, a partir dos resíduos de soja e de banana, e avaliar a sua eficiência na remoção do corante;
- Avaliar o efeito do tempo de contato na adsorção;
- Conduzir ensaios de caracterização física e estrutural dos poros dos adsorventes.

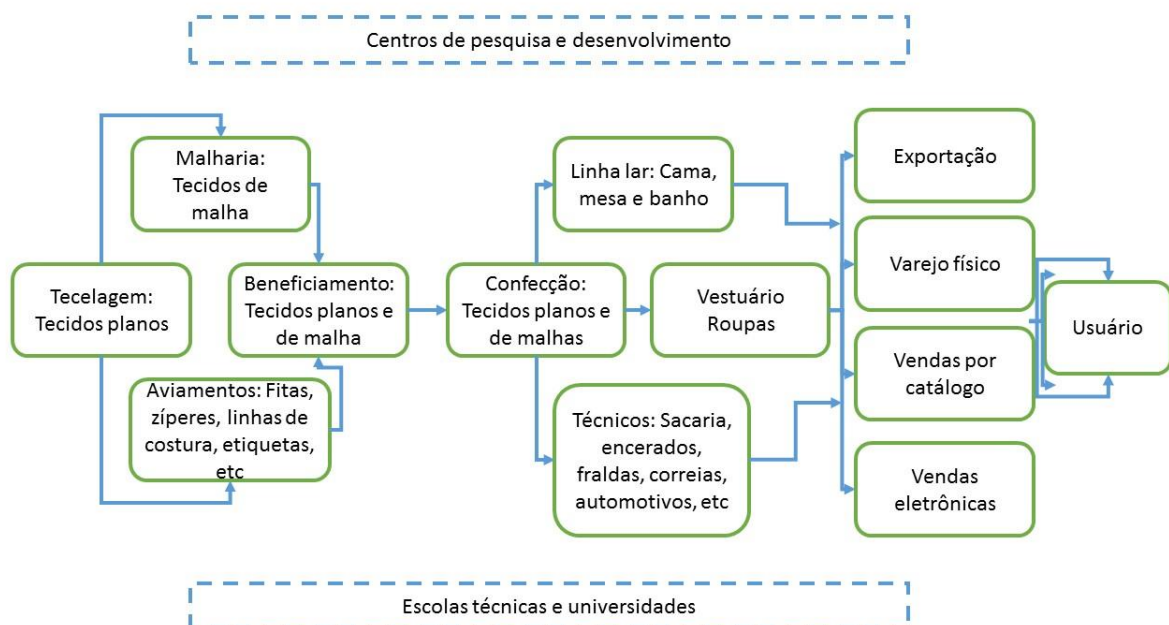
## 2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

### 2.1. O processo industrial têxtil

O tingimento moderno de tecidos envolve várias etapas e tecnologias que são determinadas de acordo com a fibra têxtil, características estruturais e propriedades de fixação compatíveis entre o corante e o material a ser tingido. Considerações econômicas também são relevantes na escolha do corante para o processo industrial (ZOLLINGER, 1991; ABRAHANT, 1977). As exportações mundiais do setor têxtil atingiram aproximadamente US\$ 534 bilhões em 2006, apresentando um crescimento de 6,4% ao ano no período 2000-2006. Os principais países exportadores de produtos têxteis e confecção entre 2000/2006 são a China, Hong Kong, Itália e Estados Unidos (ABDI, 2008).

A indústria têxtil e de confecção é ampla e composta por várias etapas de produção que são interligadas. De forma geral, as quatro etapas mais importantes são a fiação, a tecelagem, o acabamento e a confecção (ABDI, 2008). O setor é composto por dois principais segmentos, o de fabricação e o de transformação. A Figura 1 apresenta os processos posteriores à etapa de fiação que envolvem a plantação de algodão, a produção de cascas, fiação do setor industrial têxtil. Após a preparação dos fios, estes seguem para as etapas de tecelagem, beneficiadores, confecção e varejo, até que cheguem aos consumidores (ABIT, 2013).

Figura 1: Etapas do processo de produção têxtil do beneficiamento ao consumidor



Fonte: Adaptado de ABIT (2013)

De acordo com a ABDI (2008), as atividades desenvolvidas em cada etapa são sequenciadas e inter-relacionadas

- a. fiação: produção de fios ou filamentos a partir das fibras têxteis que serão preparados para a etapa da tecelagem;
- b. tecelagem: fabricação de tecidos planos ou tecidos de malha (malharia) e de tecnologia de não-tecidos;
- c. acabamento: operações que conferem ao produto conforto, durabilidade e propriedades específicas;
- d. confecção: desenho, confecção de moldes, gradeamento, encaixe, corte e costura.

Para identificar as fontes de efluente e de poluição dentro de um sistema industrial é preciso conhecer os processos e insumos utilizados. O processamento têxtil, em suas atividades, consome diversos produtos químicos no beneficiamento dos produtos, aplicados na fabricação de fibras sintéticas, naturais e outros beneficiamentos (BELTRAME, 2000):

- Fibras naturais: de origem animal (seda e lã); vegetal (algodão, juta, cânhamo, linho, rami, sisal); e mineral (amianto);
- Fibras sintéticas: polímeros naturais, raion viscose, raion acetato; e polímeros sintéticos, acrílico, elastano, poliamida e poliéster.

As Tabelas 1 e 2 apresentam uma coleção de aspectos teóricos levantados por Beltrame (2000) a respeito da identificação das fontes de poluição em cada etapa de processamento de tecidos e fibras na indústria têxtil. As Tabelas apresentam substâncias e técnicas utilizadas no setor, porém a escolha de cada técnica e produtos químicos depende do tipo de fibra, da tecnologia disponível e dos investimentos empregados em cada indústria.

Tabela 1: Características das etapas de processamento têxtil e identificação das fontes de poluição

<i>Etapa</i>	<i>Fibras</i>	<i>Processos</i>	<i>Substâncias Químicas envolvidas</i>	<i>Finalidade</i>
<i>Fiação</i>	Algodão	Limpeza e degradação das fibras do fardo	Óleo lubrificante (minerais ou vegetais) ou anti-estáticos	A adição de emulsificantes torna os óleos solúveis em água - facilita remoção por lavagem
	Poliéster	Corte e nova fiação		



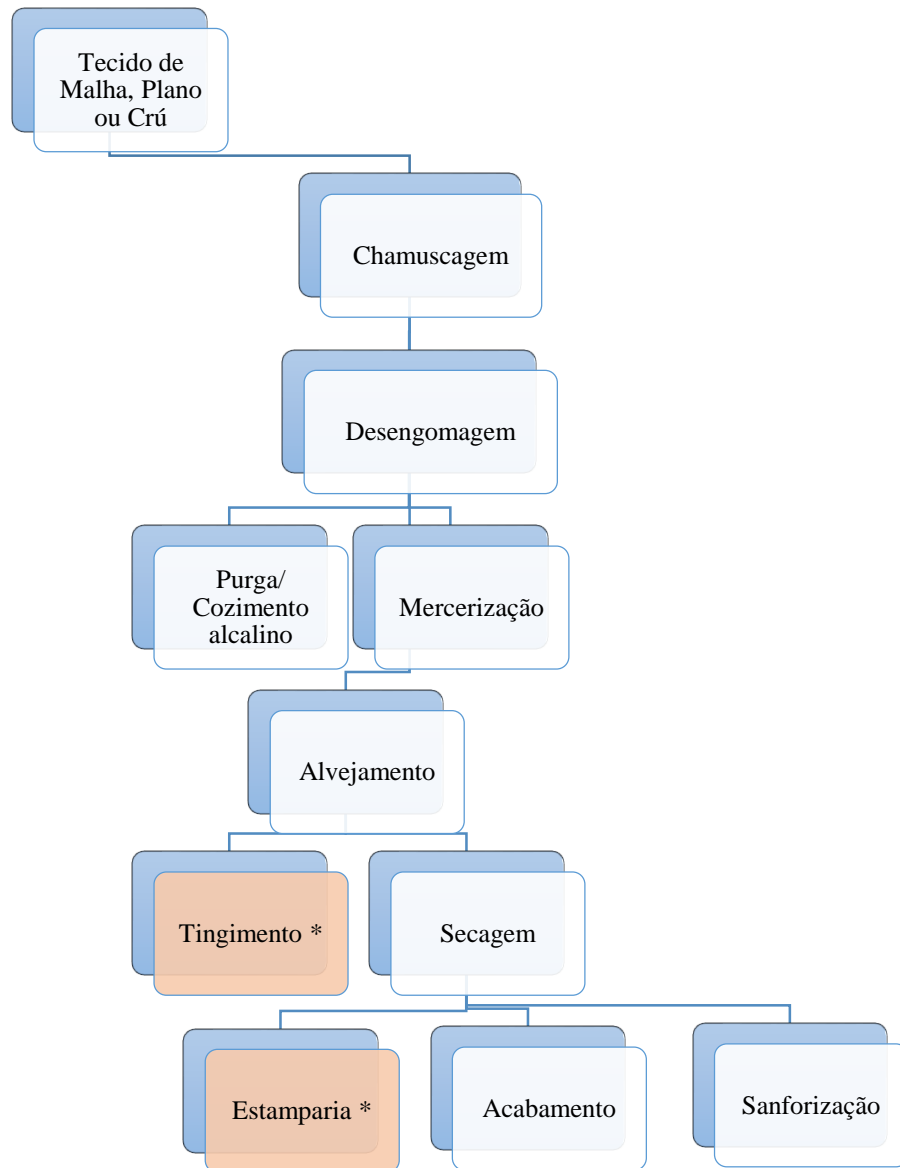
		Fibras são succionadas, condensadas e apresentadas em forma de manta. Paralelizadas e removidas as fibras curtas		
		A manta estirada, transformada em fitas, conduzidos às macarouqueiras e torcidas em fios		
<b>Tecelagem</b>	Tecido plano	Entrelaçamento de fios paralelos formando ligamentos de 90°	Engomagem	Evitar rompimento das tramas, e problemas com o tear
	Tecido de malha	Entrelaçamento de fios	Lubrificantes, parafinas	Facilitar a tricotagem, reduzir coeficiente de atrito, reduzir as tensões e quebras dos fios
	Tecido não tecido	Produzido a partir da reunião de fibras suspensas no ar por ação eletrostática	Aplicação de adesivos (spays - polímeros em emulsão), fibras termoplásticas	Conferir maciez, flexibilidade e elasticidade
<b>Engomagem</b>	Fibras	Impregnação e revestimento dos fios de urdume com substâncias adesivas	Banho de Goma: amido de milho, mandioca, batata. Álcool polivinílico, carboximetilcelulose e poliacrilatos	Aumentar a resistência mecânica dos fios; tornando o fio mais liso, sem fibras projetadas, diminuindo as tensões e atritos sofridos

Fonte: Adaptado de Beltrame (2000).

As substâncias mais comuns presentes no efluente industrial têxtil são citadas por Lanza (2007) como sendo corantes; agentes redutores ou oxidantes, como peróxido de hidrogênio, hipoclorito, hidrossulfito de sódio e bissulfeto de sódio; sais que aumentam a dureza da água, como cálcio e magnésio provenientes de sabões insolúveis; eletrólitos na forma de sais inorgânicos; metais, como ferro e manganês; sólidos totais e compostos orgânicos variados. Corantes sintéticos representam um grupo enorme de substâncias orgânicas que tem o potencial de causar efeitos indesejáveis ao meio ambiente e à saúde humana. Os investimentos, a conscientização dos fabricantes de corante e o atendimento às legislações ambientais brasileiras são aspectos muito importantes na aplicação de tratamentos de efluentes desse setor. Os investimentos no tratamento do efluente na saída da indústria são menores que os investimentos necessários em tratamentos terciários de água para consumo (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Na etapa de beneficiamento dos tecidos estão inseridos todos os processos que geram efluentes dentro do ramo industrial têxtil (Figura 2). O beneficiamento visa melhorar as características físico-químicas do produto a ser beneficiado, por exemplo, fibras, fios, filamentos, tecido de cala, tecido de malha, não tecidos e confeccionados (BIERMANN, 2007).

Figura 2: Etapas componentes do processo de beneficiamento de tecidos



Fonte: Adaptado de BIERMANN (2007)

As fases indicadas na Figura 2 com asterisco representam os processos que têm atuação direta de corantes. O tingimento é o processo de coloração dos substratos têxteis, de forma homogênea, mediante a aplicação de corantes. Ainda após a fase do tingimento, existe a fase de montagem, na qual o corante é transferido da solução para a superfície do tecido por meio do processo de esgotamento ou impregnação durante o tempo de banho do tecido (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996). A estamparia consiste na aplicação de cores localizadas com corantes ou pigmentos que confirmam cor, brilho, textura, relevo por meio de desenhos e estampas definidos no *design* de tendências (PEREIRA, 2011).

A Tabela 2 apresenta as características dos efluentes resultantes das fases do beneficiamento. No total, são cerca de 10 processos que geram efluentes na indústria contendo principalmente elevada DBO e pH alcalino, além das diversas substâncias químicas que são utilizadas em cada etapa de beneficiamento dos materiais.

Tabela 2: Características do processamento de tecidos e dos efluentes gerados

<i>Etapa</i>	<i>Fibras</i>	<i>Processos</i>	<i>Substâncias Químicas envolvidas</i>	<i>Finalidade</i>	<i>Características do efluente</i>
<i>Beneficiamento e Tingimento de fios</i>	Tecidos e fibras	Engloba etapas de transformação do tecido	Pré-tratamento, tinturaria, estamparia, acabamento final	Melhoramento da aparência, aumentar a resistência, toque, capacidade e adsorção de água	Efluente das etapas de tingimento de fios e engomagem. elevada DBO, muitos sólidos e pH variando de neutro a alcalino
<i>Pré-tratamento</i>	Tecidos	Chamuscagem das fibras- Eliminar impurezas naturais ou agregados do substrato têxtil			Não gera efluente
<i>Desengomagem</i>	Tecidos	Lavagem do tecido	Tensoativos: elimina gorduras, ceras de algodão e óleos de enzimação do poliéster; soda cáustica, estabilizador, pero-	Remover a goma, tornando o material mais adsorvente	Presença dos produtos químicos utilizados na lavagem, alto grau de poluição; alta DBO e DQO; alta temperatura, pH

			xido de hidrogênio, persulfato de sódio		neutro, teor de sólidos elevados
<i>Mercerização</i>	Artigos de algodão	Impregnação	Solução concentrada de Soda Cáustica, tensoativos para acelerar penetração na fibra (álcoois, etoxilados, sulfatados)	Conferir mais brilho, maior estabilidade, resistência à tração, entre outras características	Efluente com pH elevado, e presença dos produtos químicos utilizados nesta etapa. DBO baixa
<i>Purga ou cozimento alcalino</i>	Fios, tecidos ou malhas	Lavagem do material	Hidróxido de sódio, detergente	Retirar da superfície das fibras ceras naturais, óleos lubrificantes, agentes de pós enceragem	Alta temperatura, presença de ceras, detergentes e óleos, alcalinidade, alta DBO, alto teor de sólidos totais
<i>Alvejamento</i>	Fibras	Banho de alvejamento	Hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e clorito de sódio; branqueamento ótico; silicato de sódio, e fosfato trissódico	Eliminar corantes naturais e restos de cascas	Águas de enxágue, neutralização com ácido, novo enxágue e de tratamento anticloro. DBO elevada, pH alcalino e muitos sólidos
<i>Tinturaria</i>	Tecidos	Banho de tingimento. Etapas: Montagem, fixação e tratamento final	Corantes e pigmentos	Aplicação de corantes aos substratos têxteis.	Água com presença de substâncias colorantes. Banho de tingimento, cerca de 30 litros de água por kg de tecido, pH neutro a alcalino
<i>Estamparia</i>	Tecidos	Estampagem de tecidos utilizando de 1 a 6 cores, e para artigos de luxo, 20 cores	Corantes e pigmentos	Produção de cores e desenhos	Água de lavagem para retirada dos corantes não fixados

<i>Fixação</i>	Tecidos	Fixação dos corantes por calor seco, vaporização ou tratamento químico	Espessantes, corante ou pigmento, dispersante, ligante, agente higroscópico, ajustador de pH, antiespumante, amaciante	Etapa onde o corante penetra no interior da fibra para se fixar	Efluente de lavagem, DBO, sólidos e pH alcalino
<i>Acabamento final</i>	Tecidos	Aplicação de produtos para melhorar as qualidades do tecido	Ácidos graxos, ceras, resina polimérica, antibactericida, amaciante, engomantes, anti-mofo, silicones, poietienos entre outros	Conferir qualidades especiais como toque, resistência ao uso, impermeabilização	Efluente de lavagem

Fonte: Adaptado de Baile e Cavalcanti (1993) e Wesley (1977) *apud* Beltrame (2000); Beltrame (2000).

### 2.1.1. Impactos ambientais

Efluentes industriais dos ramos produtivos de corantes, indústrias têxteis, de papel e celulose apresentam alta concentração de corantes residuais. Estes corantes causam microtoxicidade da vida aquática e diminuem a taxa de autodepuração das águas por causa da redução de penetração de luz (DUMAN, *et al* 2009).

A poluição das águas devido ao descarte de efluentes com presença de cor proveniente de indústrias têxteis é um dos problemas ambientais que mais tem recebido atenção. Esse fato ocorre devido aos impactos estéticos e ecológicos impostos ao meio ambiente aquático (MITTAL *et al*, 2007). Efluentes provenientes desse ramo industrial ao serem descartados têm o potencial de atingir reservatórios, estações de tratamento de água por meio dos corpos d'água (GUARATINI e ZANONI 2000).

O efluente industrial pode passar pelo processo de tratamento para descarte direto nos corpos hídricos, após confirmado o atendimento à legislação quanto aos padrões de lançamento no meio ambiente, ou para posterior reuso. Lanza (2007) afirma que a reutilização do efluente tratado é mais economicamente efetiva que o tratamento para descarte. De acordo com Duman *et al* (2009), os métodos mais comuns de tratamento para remoção de corantes de efluentes são a coagulação e a floculação usando compostos metálicos. Porém estes métodos introduzem impurezas metálicas no efluente e produzem uma grande quantidade de lodo, cuja disposição está associada a outros problemas ambientais. Portanto, tratamentos que gerem menos lodo e que

sejam mais eficientes na remoção das impurezas do efluente têm se tornado cada vez mais importantes.

De acordo com FIEMG (2014), 747 empresas do ramo industrial têxtil das 774 registradas no estado de Minas Gerais, possuem registro ambiental no Sistema Integrado de Informação Ambiental- SIAM, da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Das 747 empresas, 13% encontram-se regulares, ou seja, possuem Autorização Ambiental de Funcionamento ou Licenciamento Ambiental válido. As lavanderias representam o seguimento com maior registro no SIAM, seguido de fiação e confecção com acabamento (FIEMG, 2014). Os registros dos empreendimentos em órgãos governamentais garantem maior fiscalização do setor, especialmente na avaliação das entradas e saídas das atividades, para melhor identificação dos principais impactos ambientais gerados pelas mesmas. Os impactos podem assim ser identificados, a partir dos produtos e refugos quanto à origem, quantidade e características, permitindo intervenções positivas de mitigação, adaptação e alteração dos componentes do processo produtivo que promovam a redução da carga poluidora (FIEMG, 2014).

Além dos efluentes líquidos, os resíduos industriais do setor têxtil também envolvem efluentes gasosos, resíduos sólidos, e ruídos. Em se tratando das emissões atmosféricas, os principais responsáveis pelas emissões são as caldeiras utilizadas para fornecimento de vapor através da queima de combustível. Os combustíveis mais utilizados pelo setor são a lenha, o óleo combustível BPF (baixo ponto de fluidez), sendo mais incomum a biomassa, gás GLP (gás liquefeito de petróleo) ou óleo xisto (FIEMG, 2014). De acordo Guaratini e Zanoni (2000), “corantes têxteis à base de enxofre, de complexantes metálicos, do tipo disperso e outros com elevada insolubilidade, embora produzam rejeitos mais facilmente removíveis, muitas vezes envolvem substâncias secundárias”. Substâncias secundárias que podem ser formadas na interação entre substâncias químicas, são preocupantes em relação aos problemas ambientais devido à natureza tóxica destes materiais, além disso o transporte e a transformação destes compostos no ambiente precisam ser vastamente estudados para se entender a dinâmica.

Na legislação ambiental brasileira, os efluentes de indústrias têxteis devem atender a padrões quanto ao lançamento dos efluentes, bem como outros aspectos ambientais:

- A Resolução CONAMA 357 de Março de 2005, “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”. A resolução estabelece algumas condições de lançamento de efluentes quanto ao pH, temperatura,

vazão, óleos e graxas e outros parâmetros orgânicos e inorgânicos com seus respectivos valores máximos.

- A Resolução No 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). As principais alterações desta resolução em relação à CONAMA 357 são a respeito da discussão dos novos parâmetros e diretrizes na resolução, além da definição de Ecotoxicidade, Gestão de efluentes e maior clareza a definição da aplicação da nova resolução para lançamento direto de efluentes; entre outras definições.
- A Resolução CONAMA nº. 237, de 19 de dezembro de 1997, dispõe sobre licenciamento ambiental; competência da União, Estados e Municípios; listagem de atividades sujeitas ao licenciamento; Estudos Ambientais, Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental.
- A Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em Minas Gerais.

A deliberação normativa do estado estabelece alguns parâmetros a respeito de efluentes têxteis. O padrão da DBO de efluentes de indústria têxtil, é de 250 mg L<sup>-1</sup>; e para os rios de classe 2 e 3, não é permitida, de acordo com a lei, a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

## **2.2. Princípios e práticas da adsorção**

Os tratamentos comumente utilizados nos efluentes provenientes de industrial têxtil são o tratamento biológico, correção de pH, ultrafiltração, adsorção por carvão ativado, tratamento químico e desmineralização (LANZA, 2007). A adsorção consiste em um processo de separação no qual a fase fluída, adsorvato, é colocada em contato com um material particulado sólido, adsorvente, com propriedade de fixar uma ou mais espécies originalmente contidas no meio líquido. O processo de adsorção envolve a acumulação da substância na superfície interfacial ou fronteira de fases (GEADA, 2006)

O processo de adsorção consiste na interação entre adsorvente e adsorbato. O primeiro se refere ao material no qual a substância adere a superfície; o segundo, define a substância em determinada concentração dissolvida em meio aquoso ou gasoso (ANUSHA, 2014). O processo de adsorção atinge o equilíbrio quando uma superfície homogênea é criada entre as fases adsorvente e adsorbato. As relações de equilíbrio são descritas pelas isotermas de adsorção, que são expressas por curvas que relacionam a concentração de equilíbrio do soluto na superfície do adsorvente com a concentração na fase fluida à uma dada temperatura (MIMURA *et al*, 2010). Muitos fatores influenciam a taxa de reações na qual a adsorção ocorre, entre os fatores estão a área superficial, a natureza do adsorbato, o pH da solução e a temperatura. Além disso, outras substâncias presentes na solução e o tempo de contato, a quantidade de adsorvente e concentração da solução a ser adsorvida também podem influenciar (RAJU, 2009)

Existem diversos modelos para a distribuição da concentração de equilíbrio, porém os modelos mais comumente observados são (OGATA, 1964; MACIEL, 2013):

$$\text{Modelo Linear}; \quad q = k_{lin}C \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

q = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)

k = constante de decaimento

C = concentração final do adsorbato (mg L<sup>-1</sup>)

$$\text{Modelo Langmuir}; \quad q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

q<sub>e</sub> = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)

C<sub>e</sub> = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

Q<sub>0</sub> = constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima (mg/g)

b = constante relacionada com a energia de adsorção (L/mg)

$$\text{Freundlich}; \quad q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso de material sólido

C = concentração de equilíbrio, massa por unidade de volume do líquido

K = constante de capacidade de adsorção

As isotermas mais utilizadas para aplicações em processos de adsorção são as de Freundlich, que é uma equação empírica, e Langmuir, que possui uma base racional (MACIEL, 2013). Esses modelos são usualmente usados para descrever isotermas em aplicações de tratamento de água e efluentes (PERRICH 1981; FAUST e ALY 1987).



A isoterma de Langmuir é um modelo teórico simples onde se considera a ocorrência de uma cobertura de monocamada de adsorbato sobre a superfícies homogênea do sólido adsorvente (RUTHVEN, 1938). Este modelo assume que o processo de adsorção acontece com energias uniformes na superfície, portanto não há transmigração do adsorbato na superfície do sólido (BRUNO, 2008). Este modelo foi originalmente desenvolvido para representar a quimissorção do adsorbato em sítios de adsorção localizados. As suposições básicas desse modelo são: (i) moléculas são adsorvidas em sítios localizados e definidos; (ii) cada sítio pode conter uma molécula de adsorbato; (iii) todos os sítios são energeticamente equivalentes; (iv) não há interações entre as moléculas do adsorbato e sítios vizinhos (RUTHVEN, 1938). O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através das isotermas que exprimem a relação de equilíbrio entre a concentração de uma substância na fase fluida e a concentração das partículas adsorventes a uma dada temperatura (BRUNO, 2008).

A curva de Freundlich foi proposta por Boedeker em 1885 (MACIEL, 2013). Neste modelo, quanto maior a capacidade de adsorção, maior o  $K_F$ , e quanto maior o valor de  $1/n$ , mais favorável é a adsorção (KHALILI et al, 2002). Na equação que determina a isoterma de Freundlich, a variável  $q_e$  pode continuar a aumentar ao infinito com o aumento de  $C$ , o que indica que o modelo pode falhar para altas concentrações de  $C$ . O termo da equação  $q_e$  é representado pela relação  $x/m$  que indica a adsorção por grama de adsorvente que é obtida pela divisão da quantidade de adsorbato ( $x$ ) pelo peso do adsorvente ( $m$ ) (ANUSHA, 2014). Além disso, esse modelo “não possui requerimento quanto à cobertura aproximar-se de um valor constante correspondente a uma monocamada completa” (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984 *apud* MACIEL, 2013).

### **2.3. Corantes e pigmentos**

Os aditivos químicos utilizados para conferir cor às substâncias são denominados colorantes, que podem ser classificados como pigmentos ou corantes (SARON E FELISBERTI, 2006). Segundo Saron e Felisberti (2006) a diferença entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula e na solubilidade no meio em que a substância está inserida. Ainda de acordo com os pesquisadores, diferenciações entre as substâncias colorantes podem ser determinadas pela presença de certos grupos químicos presentes na estrutura do composto, pois tais grupos influenciam a solubilidade dessas substâncias.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com suas propriedades químicas e também em função de suas aplicações. É esperado que os corantes

da indústria têxtil possuam características de elevada estabilidade química e fotolítica para que sejam resistentes à lavagem e à exposição à luz (FERNANDES *et al*, 2010). Porém, existem situações nas quais um colorante pode atuar como pigmento, quando agindo sobre determinado polímero, e agir como corante para outro. “Isto ocorre porque a solubilidade depende diretamente da interação existente entre as moléculas do colorante e do polímero” (SARON e FELIBERTI, 2006).

De acordo com Fernandes *et al* (2010), o Índice de Cores descrito pela *Society of Dyers and Colourists* registra mais de 8 mil corantes orgânicos sintéticos que são utilizados pela indústria têxtil. Os corantes e pigmentos podem ser classificados segundo suas classes químicas e de acordo com as aplicações a que são destinados (VELOSO, 2012). Ainda de acordo com Fernandes *et al* (2010), os corantes mais utilizados no setor têxtil são os corantes reativos, cuja fixação em fibras é baixa e podem se combinar quimicamente com a celulose. Também existem os corantes diretos, que são muito utilizados devido ao seu menor custo e facilidade de aplicação. A Tabela 3 apresenta uma lista das classes de corantes utilizados na indústria têxtil e suas respectivas aplicações.

Tabela 3: Classificação de corantes e suas características

<b>Classe do Corante</b>	<b>Descrição</b>	<b>Tipo de fibras</b>	<b>Fixação Típica (%)</b>	<b>Poluentes associados</b>
<b>Ácidos</b>	Compostos aniônicos solúveis em água	Lã e Poliamida	80 - 93	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
<b>Catiônicos ou Básicos</b>	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido.	Acrílico e alguns tipos de poliéster	97 - 98	Fixação quase que total na fibra. Sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes, etc.
<b>Diretos</b>	Solúveis em água, compostos aniônicos. Podem ser aplicados diretamente na celulose sem mordente (ou metais como cromo e cobre).	Algodão, Raion e demais fibras celulósicas	70 - 95	Cor, sal, corante não fixado, fixadores; agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes, etc.
<b>Dispersos</b>	Insolúveis em Água, compostos não-iônicos.	Poliéster, Acetato e outras fibras sintéticas	80 - 90	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes, etc.

<b>Reativos</b>	Solúveis em água, compostos aniônicos, classe mais importante de corantes.	Algodão, Lã e outras fibras celulósicas	60 - 90	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antirreductores orgânicos, antiespumantes, etc.
<b>Sulfurosos (Enxofre)</b>	Mercapto corantes. Compostos orgânicos contendo enxofre e polissulfetos em sua formulação.	Algodão e outras fibras celulósicas	60 - 70	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes reductores e corantes não fixados, etc.
<b>Cuba ou tina</b>	Corantes tipo Redox, insolúveis em água. A “mais nobre” classe de corantes.	Algodão e outras fibras celulósicas	80 - 95	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes reductores, etc

Fonte: Bastian *et al* (2009)

### 2.3.1. Remoção do corante violeta de metila

O corante Violeta de Metila é também conhecido como Violeta básico 1, Violetagenciana, Cristal Violeta (CV) Metilo violeta, Violeta de anilina, Cloreto de metilosanilina, Pioctanina azul ou cerúlea, pertencendo ao grupo dos corantes triarilmetanos. Seu nome IUPAC é N-[4-[bis-[4-dimetilamino)-fenil]-metileno]-2,5-ciclohexadieno-1-ilidino]-N- cloreto de metilmetanamínico, e possui número de registro no *Colour Index* 42,535. A fórmula molecular é  $C_{25}H_{30}N_3Cl$  para o violeta de metila 10 B com peso molecular igual a 407.98 g/mol, e  $C_{24}H_{28}ClN_3$  para o violeta de metila 2B e peso molecular 393.95 g/mol (MITTAL *et al.*, 2010 e MITTAL *et al.*, 2008, ACOFARMA, 2016; KIM *et al.*, 2016; IFA, 2016).

A substância é um pó cristalino verde-escuro brilhante e higroscópico, é bastante solúvel em água, facilmente solúvel em etanol a 96% e em cloreto de metileno. De acordo com Conn (1953), violetas de metila são misturas de tetrametil, pentametil, hexametil e pararosanilina. O violeta de metila possui três diferentes classificações de acordo com o número de grupos metila ligados ao composto, suas estruturas químicas são mostradas na Figura 3, as quais também influenciam na cor do corante:

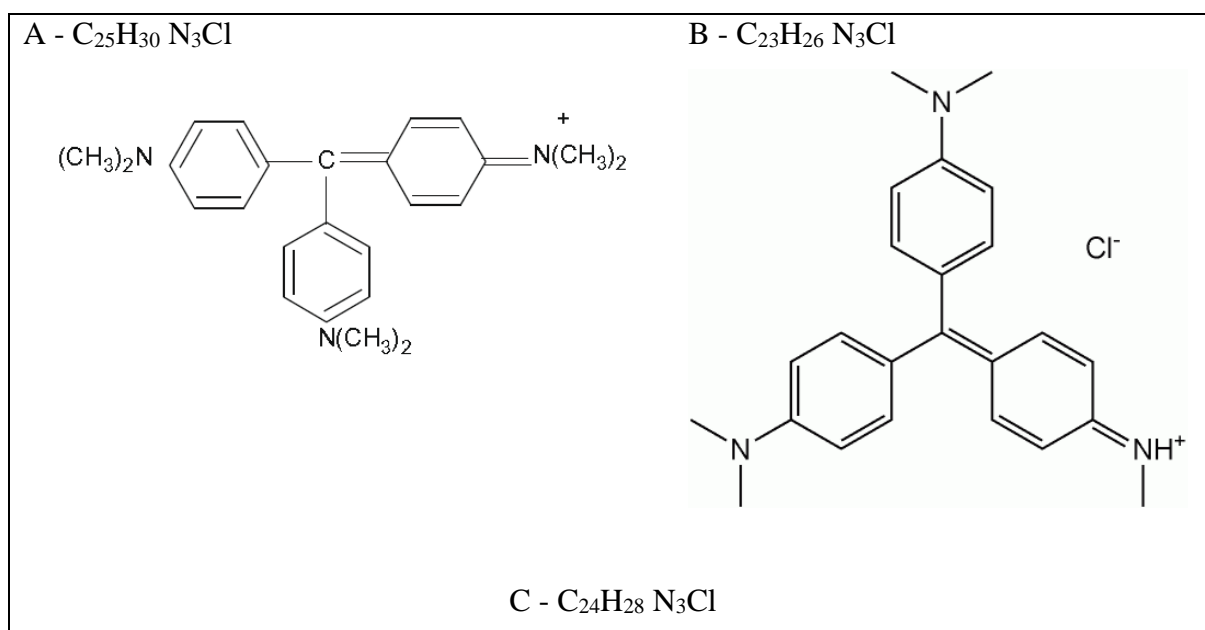
- Tetrametila (quatro metilas) é conhecida como Violeta de metila 2B, e encontra usos específicos em química e medicina.
- Pentametila (cinco metilas) é conhecida como Violeta de metila 6B, e é mais escura (como corante) que a 2B.

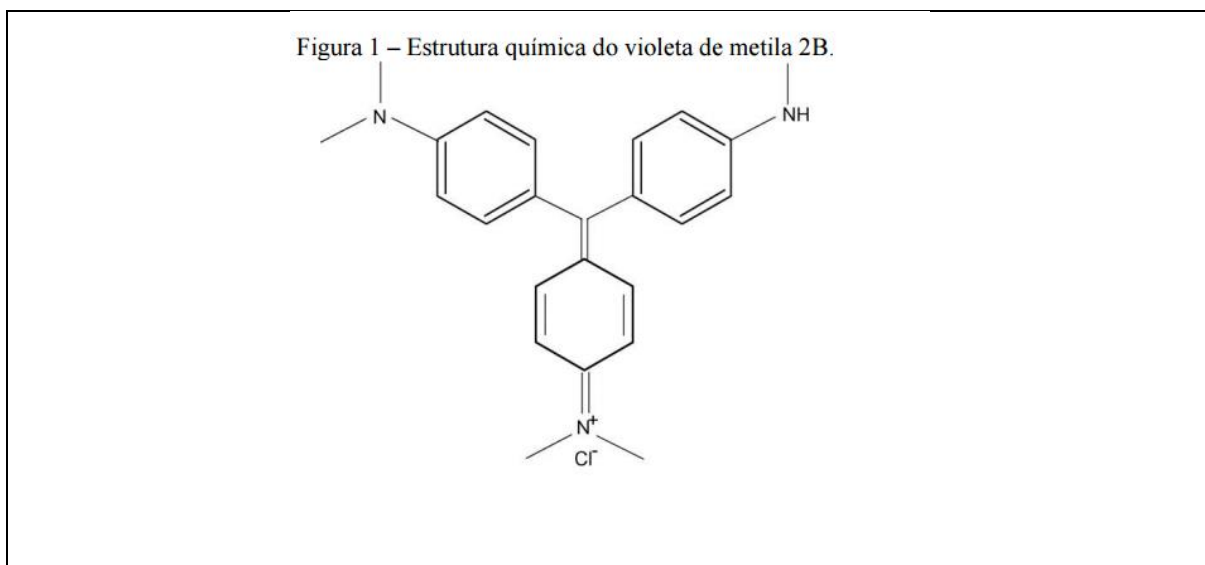
- Hexametila (seis metilas) é conhecida como Violeta de metila 10B, ou especificamente violeta cristal. É muito mais escura que a 2B, e ainda mais escura que a 6B.

O uso mais comum dado ao violeta de metila é a técnica de coloração de Gram de Stain, método de classificação de bactérias de gram positivo e negativo. A substância também é usada como antialérgico e bactericida. Os violetas de metila são metacromáticos e podem ser usados para demonstração de amiloides (CONN, 1953). Ainda de acordo com Conn (1953), o corante violeta de metila é amplamente utilizado em análises químicas em laboratórios como indicador de pH no intervalo entre 0 e 1,6. Em faixas de pH baixo, o violeta de metila tem coloração amarela e se torna azulado em faixas alcalinas. O corante violeta de metila é um corante catiônico com baixa resistência à luz e a agentes alvejantes (TOALDO, 2015). Nas aplicações têxteis, o violeta de metila é amplamente utilizado como corante roxo para têxteis tais como algodão e seda, e em tintas de impressão (MITTAL *et al.*, 2010).

O corante também é usado externamente como desinfetante da pele em seres humanos e animais, por seu efeito bacteriológico. Os efeitos adversos do corante podem ser irritação moderada nos olhos, irritação na pele e também no trato digestivo quando absorvido em quantidades nocivas através da pele. Em casos extremos, o corante pode levar à insuficiência respiratória e renal e cegueira permanente (MITTAL *et al.*, 2010).

Figura 3: Estruturas químicas do Corante Violeta de metila





Fonte: A) Violeta de Metila 10 B (MITTAL et al. 2010); B) Violeta de Metila 6 B (CONN, 1953); C) Violeta de Metila 2 B (MITTAL et al. 2008)

Bonetto *et al* (2015), utilizaram um composto preparado de haloisita e magnetita para a remoção de violeta de metila 2B, que é um composto catiônico. A adsorção foi avaliada em termos do grau de agitação, massa de adsorvente, pH, concentração inicial de corante e tempo de contato. A capacidade de adsorção do composto foi investigada em um sistema de carga controlada a determinada temperatura. Ambas as isotermas de Langmuir e Freundlich se aplicaram ao processo, a adsorção do corante foi realizada por meio de fisiossorção e se mostrou espontâneo e endotérmico. O composto empregado no estudo pôde ser recuperado pelo menos quatro vezes, utilizando uma solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, além de demonstrar ser um adsorvente promissor para a remoção de corantes catiônicos.

Kim *et al* (2016) avaliou a dinâmica de adsorção do corante violeta de metila 2B usando carbono mesoporo granular (GMC), para a purificação de água. A dinâmica de adsorção foi delineada por uma modelagem computacional, para determinar a transferência de massa externa e difusão interna do corante. O GMC utilizado no estudo foi sintetizado através de partículas de mesoporo de carbono e polímero orgânico de baixo custo como agente ligante. O método de síntese demonstrou ser muito eficaz e de grande aplicação no campo da adsorção.

Sinha *et al* (2014), por sua vez, investigaram a fotodegradação do corante violeta de metila 6B em nano partículas de prata tratadas com ácido graxo para cobertura e triptófano como agente redutor. Depois de tratadas, as partículas de prata foram utilizadas na fotodegradação do corante sob radiação solar. O pico de adsorção correspondeu ao comprimento de onda de 580 nm, que

decreceu rapidamente com o aumento do tempo de exposição, com degradação do composto dentro de 240 minutos.

Bhattacharjee *et al* (2016) também investigou a fotodegradação do violeta de metila 6B e do corante azul de metileno utilizando nanopartículas de óxido de estanho em luz solar direta. O óxido de estanho tem o potencial de aplicação como catalisador, sensores gasosos, células solares com base de corante, entre outros. O método utilizado não gera poluentes secundários em efluentes, e o óxido de estanho é um foto-catalisador eficiente devido sua grande reatividade de superfície, imensa capacidade de absorção de radiação e grande número de sítios ativos. Este trabalho confirmou a excelente atividade fotodegradadora de ambos os corantes utilizando as nanopartículas.

Tian *et al* (2016) também investigaram a adsorção de violeta de metila em um mineral, Palygorskite ou attapulgite, que é um polissilicato de alumínio e magnésio de fórmula  $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  e que ocorre em solos argilosos. O mineral foi ativado através de um processo hidrotérmico na presença de sulfato de amônia. Este processo aumentou a capacidade de adsorção em  $62,06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . A isoterma de Langmuir foi a que melhor se adaptou à adsorção, entretanto as constantes de Langmuir e Freundlich indicaram que o processo de adsorção foi favorável.

Hameed (2008) estudou o potencial de remoção do violeta de metila em solução aquosa utilizando um resíduo de agricultura de casca de semente de girassol. A isoterma de adsorção foi determinada à temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , com concentrações de violeta de metila variando de 25 a  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . Os modelos avaliados foram os de Langmuir e Freundlich, mas o modelo que melhor descreveu o processo de equilíbrio foi o de Freundlich. Os resultados indicaram que a casca da semente demonstrou ser um candidato atrativo para a remoção de corante de solução aquosa.

Mittal *et al* (2008) estudou a remoção e a recuperação de corante violeta de metila 2B por meio da adsorção em resíduos granulados. O material adsorvente utilizado pelos autores foram cinzas de fornalha de incinerador de uma termelétrica de combustão de carvão; e, soja de-oleada, subproduto da extração do óleo de soja em moinhos. O resíduo da soja utilizado pelos autores corresponde a um material seco, de cor acastanhado claro, porosa, escamosa, que é obtido depois de extraídos todos os nutrientes possíveis do grão de soja. Neste estudo, os autores concluíram que ambos os materiais adsorventes apresentaram bom potencial de remoção de violeta de metila. Além disso, os parâmetros tempo de contato, concentração do corante, temperatura e

pH influenciam na eficiência de adsorção. Em relação ao resíduo de soja, cerca de 87,5-96% da adsorção foi observada em baixas concentrações e 85,5-293% em concentração elevada. Mittal *et al* (2010) também avaliaram a adsorção do violeta de metila 10B no mesmo material adsorvente, nas mesmas concentrações, e concluíram que os materiais também foram eficientes na remoção do cristal violeta 10B, sendo bons adsorventes de baixo custo para remoção deste corante. Para ambos os adsorventes, o processo de adsorção foi interpretado como uma difusão de filme em todas as temperaturas.

#### 2.4. Ativação Química

Os dois principais métodos de preparação do carvão ativado são através de ativação física e química dos precursores naturais. As características do carvão ativado dependem dos métodos de ativação, bem como das características primárias do material escolhido (DUMAN, *et al* 2009). A etapa de impregnação do material natural com um agente ativador também foi reportada na literatura como fator importante para conferir ao carvão ativado de elevada porosidade, baixo conteúdo de cinzas e baixo conteúdo de umidade (YAHYA *et al*, 2015).

Os agentes ativadores podem ser substâncias ácidas ou básicas. Os agentes oxidantes encontrados na literatura por Yahya *et al* (2015) são: cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), sulfeto de potássio ( $K_2S$ ), tiocianato de potássio (KCNS), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), persulfato de amônia ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ).

De acordo com Maciá-Agulló *et al* (2004), muitos agentes químicos vêm sendo estudados como ativadores de materiais vegetais para o melhoramento de sua performance como adsorventes. A impregnação da biomassa com reagente utilizou ácido fosfórico e cloreto de zinco na impregnação da biomassa, cone de pinha, utilizada em seu estudo. Yahya *et al* (2015) reuniu da literatura alguns efeitos dos agentes químicos sobre os resíduos de agricultura utilizados como biossorventes. Em se tratando do cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) e do ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), eles são comumente utilizados na ativação de materiais lignocelulósicos (macromoléculas orgânicas complexas). O  $ZnCl_2$  tem potencial de produzir maior área superficial e estrutura de microporos, enquanto que o  $H_3PO_4$  é mais eficiente na produção de mesoporo, resultando em maior volume de poros e diâmetro (DONALD *et al*, 2011). O  $H_3PO_4$  também é mais preferível por causar menos impactos ambientais que o cloreto e zinco, por não ter propriedades tóxicas. O

ácido fosfórico também possui a característica de ter uma boa capacidade de troca catiônica, e estabilidade térmica e química.

À exemplo das bases, devido à sua característica de base forte, o KOH é capaz de interagir com átomos de carbono e então catalisar reações de desidrogenação e oxidação, levando ao desenvolvimento de porosidade (HSU E TENG, 2000 *apud* KHALIL *et al* 2013). De acordo com Lozano-Castello *et al* (2001), quanto maior a razão agente/material adsorvente, mais ampla é a distribuição de tamanhos de microporos, até uma certa capacidade máxima.

O estágio final de toda ativação química é a etapa de lavagem. O material é lavado após a ativação com uma substância básica ou uma substância ácida dependendo do reagente químico utilizado na preparação, seguido de lavagem com água destilada. A etapa de lavagem tem o objetivo de remover os compostos químicos formados durante a impregnação no material natural. A porosidade é previamente ocupada por estes compostos, e portanto, são retirados na etapa de lavagem, conferindo mais sítios de adsorção ao carvão ativado (AHMADPOUR e DO, 1996; YAHYA *et al*, 2015).

### **2.5. Ativação Física (Carbonização dos precursores naturais)**

A ativação química combinada à ativação física é realizada para obter maior área superficial nos adsorventes (AHMADPOUR e DO, 1996). A carbonização envolve a decomposição pirolítica do precursor e eliminação dos elementos não-carbonos (IMRAN, 2010). O processo também tem a intenção de criar porosidade inicial no carvão através da eliminação de carbonos mais reativos da estrutura do material (DAUD *et al*, 2000; MARTINEZ *et al*, 2003). Os elementos voláteis com menor peso molecular serão os primeiros a serem liberados, seguida de compostos aromáticos leves e gás hidrogênio (IMRAN, 2010). O método de ativação física envolve a carbonização do material bruto e a subsequente ativação em altas temperaturas, geralmente em fornos com atmosfera controlada utilizando fluxos de dióxido de carbono ou nitrogênio (DUMAN, *et al* 2009). Isto significa que a ativação física ou tratamento térmico envolve duas etapas, a carbonização e a ativação (YAHYA *et a*, 2015).

Em alguns estudos, após a carbonização do material (KHALILI *et al*, 2002), esse foi lavado novamente com água destilada para retirada dos sais solúveis e dos compostos criados pela interação de compostos como o hidróxido de potássio e o ácido clorídrico usado na etapa de impregnação (AZARGOHAR E DALAI, 2008). De acordo com Lillo-Ródenas *et al* (2001) *apud* Azargohar e Dalai (2008), os íons de cloro são eliminados com a lavagem com água destilada quando o pH da solução lavada está entre 6 e 7.



De acordo com Ioannidou e Zabaniotou (2007), a carbonização da matéria carbonácea do material bruto ocorre em temperaturas inferiores a 800 °C, preferencialmente de 400 a 800°C, na ausência de oxigênio. Donald *et al* (2011) carbonizou o material do seu estudo em ar, a uma temperatura de 450°, por 45 minutos. O intervalo de temperatura de carbonização é variado, e por isso, avaliado em alguns estudos de produção de carvão ativado, em respeito à sua influência na performance do carvão.

## 2.6. Biodsorventes

Biodsorventes são materiais naturais, biomassas, que são utilizados em processos de adsorção. Esses materiais são usualmente resíduos industriais e agrícolas empregados em tratamento de efluentes líquidos, como materiais alternativos de baixo custo. A utilização de resíduos como materiais alternativos pode reduzir o impacto ambiental causado pela própria disposição do resíduo (SILVA E TARANTO, 2000; FAGUNDES, 2007). Os biodsorventes naturais de origem vegetal são constituídos basicamente por lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, que possuem sítios ativos para adsorção, tais como grupos carbonila, carboxila, aminas, hidroxilas. Além disso, apresentam grande área superficial e grande volume de poros capazes de adsorver substâncias em efluentes, por meio de troca iônica ou complexação (TARLEY, 2003).

Dentre as biomassas que podem ser empregadas como biodsorventes, podem ser citadas plantas aquáticas, fibras de algodão, serragem de madeira, o bagaço de cana-de-açúcar, o sabugo de milho, o coco babaçu e o coco da praia, entre outros que podem ser utilizados “in natura”, reduzindo o custo de utilização (SANTOS *et al* 2003). Além disso, encontrou-se na literatura o emprego de bagaço da cana, casca de arroz e espiga de milho como adsorventes para a remoção de cor de soluções aquosas (SOARES, 1998). Biodsorventes possuem uma grande variedade de grupos funcionais que são capazes de formar complexos com moléculas de corante, permitindo, desta forma, sua remoção de um determinado sistema (ALMEIDA e CORSO, 2014).

Resíduos agrícolas são ricos em carbono e, portanto, com alto potencial de serem convertidos em carvões ativados (REIS *et al*, 2005). Muitos precursores têm sido experimentados por pesquisadores para avaliar a transformação de resíduos em carvão ativado como adsorventes de baixo custo. Materiais adsorventes com boa eficiência devem ter alta resistência à abrasão, alta estabilidade térmica e pequenos diâmetros de poros, o que resulta em maior superfície exposta em contato com o meio, resultando em maior capacidade de adsorção (ANUSHA, 2014).

### 2.6.1. Carvão ativado produzido a partir de precursores naturais

O processo de adsorção em carvão ativado pode ocorrer devido à baixa solubilidade do soluto ou devido à alta afinidade do soluto com o carvão ativado, por meio de atração elétrica ou química. As substâncias dissolvidas no meio entram por difusão através dos poros do carvão ativado e quando em contato com a superfície formam ligações químicas entre as moléculas do material dissolvido (CAVALCANTI, 2012).

O carvão ativado tem sido vastamente utilizado como adsorvente por causa da sua característica de possuir alta superfície específica de contato. O carvão pode ser produzido a partir de uma grande variedade de material carbonáceo como casca de mandioca (SUDARYANTO *et al*, 2006), carvão (QIANG *et al*, 2005), fibra de casca de coco (QIAO *et al*, 2002), resíduos de agricultura (ZHANG *et al*, 2004), cascas de semente de Atili (MAINA E ANUKA, 2014). O carvão ativado também foi produzido a partir de lodo de papel refinado (KHALILI *et al*, 2002). Em uma aplicação para tratamento de água, o carvão foi produzido a partir de fibras de celulose natural de coco e jute (PHAN *et al*, 2006).

Phan *et al* (2006) constataram que as fibras carbonizadas de coco e jute apresentaram alta porosidade devido à oxidação pelo oxigênio contido nos precursores. Os autores também concluíram que as fibras de coco ativadas apresentaram uma área superficial específica maior que as fibras de jute, devido às diferenças nas características em termos de composição de celulose, hemicelulose e lignina. Em seu estudo, os autores também apontaram a ativação química pelo ácido fosfórico aparentou ser mais efetiva quanto ao desenvolvimento do poro, bem como a geração de grupos funcionais na superfície ácida.

Rombaldo *et al* (2014) também investigaram a fibra natural de jute como precursor na produção de carvão ativado. Os autores utilizaram a ativação física das fibras seguido da carbonização das mesmas a condições diferentes de temperatura e tempo de residência. Os autores concluíram que a porção de matéria volátil é removida entre 260 ° - 430 °C, e a temperaturas acima de 600 °C não há perda de massa significativa. No processo de carbonização das fibras, baixas temperaturas e fluxos suaves de calor produzem baixas áreas superficiais específicas, e tempos de ativação e fluxo de gás extremos resultam em alta área superficial.

As fibras carbonizadas precisam ser ativadas para que o carbono seja aumentado em porcentagem e produza o efeito adsorvedor. Diferentes soluções químicas podem ser utilizadas como agente ativadores de fibras naturais para aumentar seu poder de adsorção.

Maina e Anuka (2014) utilizaram a ativação química com ácido fosfórico na preparação do carvão ativado a partir da casca da semente de Atili. Em seu estudo, os autores investigaram a variação da temperatura de carbonização e o tempo de residência das fibras dentro da fornalha. O estudo concluiu que o carvão com maior porcentagem de carbono e menor porcentagem de umidade foi obtido com a maior temperatura e o maior tempo de residência das fibras no processo de carbonização.

Khalili *et al* (2002) utilizaram o lodo de papel refinado na produção de carvão ativado e de catalizador bioativo. O processo de tratamento escolhido pelos autores foi a ativação química das fibras utilizando o cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ). Depois de seca, ativada, triturada em pó e tratada com luz e umidade, as fibras apresentaram área superficial aumentada e permitiram a carbonização uniforme das fibras durante o processo de pirólise. Os resultados indicaram que o carvão ativado produzido a partir do lodo de papel refinado removeu significativamente os poluentes orgânicos presentes no efluente industrial.

#### 2.6.2. Resíduo de soja e casca de banana

A casca de banana tem comprovadamente bom desempenho como adsorvente para variadas substâncias químicas. A capacidade de adsorção da casca de banana foi investigada em estudos sobre remoção de corante (CARVALHO *et al*, 2015; NAMASIVAYAM *et al.*, 2001; CAVALCANTE, 2015; BUGIRIECK, 2013; HAZZAA e HUSSIEN, 2015; NAMASIVAYAM e KANCHANA, 1993) e metais pesados (ABBASI *et al*, 2013; ANNADURAI *et al*, 2002; HOSSAIN *et al*, 2012; ALIKARAMI *et al*, 2013; ZHENG e WANG, 2013; HAO NGO *et al*, 2012) de efluentes, todos obtendo resultados muito satisfatórios quanto à remoção de substâncias de efluentes pela casca de banana em diferentes estados. Em vista aos resíduos do plantio e beneficiamento de soja, estudos de adsorção nesses materiais são encontrados em menor amplitude na literatura comparado à casca de banana. Foram encontrados estudos referentes à produção de carvão ativado da palha de soja (MIAO *et al*, 2013; ZHU *et al*, 2008) e resíduo de soja de oleada (MITTAL *et al*, 2008; ARAMI *et al*, 2006), que também obtiveram resultados favoráveis de adsorção e componentes como fenol e corantes.

As famílias da banana têm uma diversidade ampla e as características da polpa e da casca variam entre as espécies, por exemplo, o subgrupo *Musa cavendishii* apresenta a casca como sendo a maior parte da fruta em massa, cerca de 30%. A parte da casca desta espécie apresenta mais compostos antioxidantes que a polpa da fruta (AURORE *et al*, 2009)

De acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA) (Figura4) a banana crua (100 gramas de polpa) tem em média 70% de umidade, 100 kcal de energia, 1 grama de proteína, 0,1 gramas de lipídios, 20 gramas de carboidrato, 2 gramas de fibra alimentar, 0,8 gramas de cinzas, 3 gramas de cálcio e 25 gramas de magnésio, entre outros (considerando as espécies de banana da terra, banana figo, banana maçã, banana nanica, banana ouro, banana pacova e banana prata) (UNICAMP, 2011).

Figura 4: Classificação e variedades de bananas, segundo Linneu e Simmonds

CLASSIFICAÇÃO	VARIEDADE
<b>Segundo LINNEU</b>	
<i>Musa cavendishii</i>	Nanica (banana d'água), Nanicão, Grand-naine, Baé, Anã, Caturra, China, Cambota, entre outras.
<i>Musa sapientum</i>	Figo, Marmelo, Ouro, Prata, Maçã, Branca, Caru-roxa, Caru-verde, São Tomé, Sta. Maria, entre outras.
<i>Musa paradisiaca</i>	Da terra, Farta-velhaco, Pacová, Comprida ou Chifre de boi, entre outras.
<b>Segundo SIMMONDS</b>	
<b>Grupo Diplóide Acuminata AA</b>	Banana Ouro
<b>Grupo triplóide Acuminata AAA</b>	Nanica, Nanicão, Gros-michel, Caru-roxa, Caru-verde.
<b>Grupo triplóide híbrido natural AAB</b>	Terra, Maçã, Pacová, Prata
<b>Grupo triplóide híbrido natural ABB</b>	Figo, Marmelo.

Fonte: Joly, (1991) e Ital, (1990) *apud* Pereira (2012)

Da planta da soja pode-se extrair uma variedade de produtos, o óleo de soja, farinha integral, extrato de soja, isolado protéico, proteínas texturizadas, entre outros (FIORESE, 2013). A composição da farinha de soja de acordo com TBCA, tem cerca de 5,8% de umidade, 404 kcal, 36 g de proteína, 14,6 g de lipídeos, 38 gramas de carboidrato, 20 gramas de fibra alimentar, 206 mg de cálcio e 242 mg de magnésio, entre outros (UNICAMP, 2011).

O resíduo de soja é fonte de carboidratos, minerais, fibras e proteína de qualidade nutricional adequada, porém apresentando menor teor energético e maior concentração protéica (SILVA, 2006). A cada tonelada de soja que entra para ser processada, cerca de 2% é transformada em resíduo. No entanto, esta porcentagem pode variar de 0% a 3%, de acordo com o teor de proteína da soja utilizada na prensagem (ZAMBOM *et al.*, 2001). De acordo com Cavalheiro *et al.* (2001), a farinha de resíduo de soja “okara” contém, em base seca, 30,3% de carboidratos, 38,0% de proteína, 12,2% de lipídeos, 16,1% de fibras e 3,4% de cinzas. O resíduo de extração de óleo de soja, apresentou segundo Silva *et al* (2006), maior conteúdo protéico (47%) e menor

teor energético (334 kcal/100 g) em relação ao grão de soja (40% e 452 kcal/100 g, respectivamente).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Preparação do adsorvente

Os precursores naturais escolhidos para produzir os adsorventes utilizados nesse estudo foram o resíduo de soja e a casca de banana. O resíduo de soja foi fornecido pela empresa *Eviolis, nutrição animal*, localizada em Belo Horizonte, que utiliza o resíduo para a produção de alimento para nutrição animal. O material fornecido apresentava granulometria variada, com aglomerados de grãos. Antes dos ensaios, o material foi levado ao forno por 20 minutos à temperatura de 250°C, para remoção de umidade. As cascas de banana foram fornecidas pela fábrica de doces “*Doces Antunes*”, localizada no município de Moeda, Minas Gerais. As cascas foram lavadas em água corrente para retirada de impurezas, depois elas foram secas ao sol por sete (7) dias e levadas ao forno por 20 minutos, à temperatura de 250°C, para secagem e remoção de umidade do material. A espécie de banana fornecida pela fábrica de doces foi a *Musa cavendishii*, variedade Caturra (nome popular) (Figura 4).

Depois de secos, os materiais brutos de ambos os resíduos foram triturados separadamente em triturador convencional, e peneirados para obter as frações de tamanho desejado entre 0,42 a 2,46 mm, para o resíduo de soja e a casca de banana.

##### 3.1.1. Ativação química das cascas

A ativação química das cascas realizada nesse estudo utilizou o ácido fosfórico como agente ativador. Na etapa de ativação química, cem (100) gramas do material biossorvente (resíduos de soja e banana) foram impregnados com solução de ácido fosfórico 1:3 (v/v). A mistura do adsorvente com a solução foi mantida por 90 minutos na temperatura ambiente para que se produzisse um material com melhor capacidade de adsorção e para o desenvolvimento de microporos (AZARGOHAR E DALAI, 2008; LOZANO-CASTELLO *et al*, 2001).

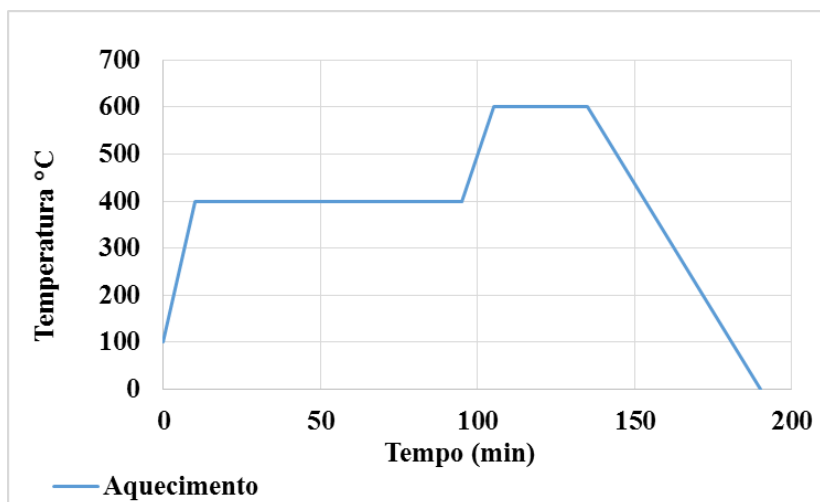
Após o tempo de contato, o material foi lavado com água destilada até que sua coloração fosse completamente removida. O material foi então lavado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, para correção do pH e remoção dos compostos químicos formados durante o tempo de contato do agente ativador com o material sólido (YAHYA *et al*, 2015). O pH foi corrigido para 7 e posteriormente as amostras foram secas a uma temperatura de 105°C por 24 horas.

### 3.1.2. Ativação térmica das cascas – carbonização

A produção de carvão ativado foi realizada por meio da ativação química e térmica dos precursores naturais. Parte do material resultante da ativação química dos materiais com ácido fosfórico foi utilizada para o procedimento de carbonização. O processo de carbonização de material vegetal foi realizado em forno elétrico do tipo mufla, conforme referência em vários trabalhos (MOLETTA, 2011; JIN *et al*, 2012; VILAS BOAS *et al* 2010; NIEDERSBERG, 2012; CRUZ JÚNIOR, 2010; BUGIERECK 2013), onde os autores utilizaram diferentes precursores vegetais para produzir carvão vegetal ou carvão ativado. A metodologia de carbonização descrita neste trabalho foi elaborada considerando várias referências a respeito do tempo e da temperatura de carbonização de material vegetal. A carbonização das cascas foi realizada a uma temperatura final de 600°C. Foram inseridos no forno 56,373 gramas de casca de banana e 80,251 de resíduo de soja em cadinhos e levados à carbonização.

As temperaturas de carbonização seguiram o procedimento descrito na Figura 5. A mufla foi aquecida inicialmente a uma temperatura de 100°C com as amostras dentro do forno, então houve aquecimento linear até que a temperatura atingisse 400°C, que ocorreu em 10 minutos. O forno foi mantido à temperatura de 400°C por uma hora e vinte e cinco minutos (1h e 25 min, ou 95 minutos). Após este período, a temperatura foi novamente elevada para 600°C. Esta temperatura foi mantida por trinta (30) minutos e depois a mufla foi desligada. As amostras permaneceram dentro da mufla enquanto esta sofria resfriamento por cinquenta e cinco minutos. As amostras retiradas da mufla foram mantidas em um dessecador por 1 hora para resfriamento total. Em seguida, foram pesadas e posteriormente transferidas para recipientes para serem reservadas para os ensaios de adsorção.

Figura 5: Perfil de aquecimento do forno mufla durante carbonização do precursor natural



FONTE: Elaborado pela autora

### 3.2 Experimentos de adsorção

Os efluentes sintéticos foram preparados nas concentrações de 100, 80, 60, 40 e 20 mg L<sup>-1</sup> para realização dos estudos de adsorção por meio da diluição do corante violeta de metila 2B em água destilada e armazenados em frascos âmbar no escuro, para minimizar a degradação do corante pela luz. Os ensaios de adsorção foram realizados para cada amostra de bioissorvente, como descrito na Tabela 4, totalizando onze ensaios. Os bioissorventes também foram investigados quanto à influência do pH do efluente na eficiência do processo de adsorção do corante violeta de metila 2B. Os pH's investigados para ambos os bioissorventes foram o pH neutro, ácido e básico. Para elevação do pH da solução, foram adicionadas 5 gotas hidróxido de sódio (NaOH) na concentração 5 mol L<sup>-1</sup>, resultando em um pH de 12. Para a redução do pH das soluções nos ensaios, foram adicionadas 15 gotas de ácido clorídrico (HCl) na concentração 1M, que resultou em um pH de 1,94. Os volumes de ácido e base a serem adicionados no efluente para modificação do pH foram obtidos por meio de gotejamento gradual (de ácido ou base) no efluente com medição direta em pHmetro, resultando nos valores de pH mencionados.

A Tabela 4 apresenta a descrição dos adsorventes e das condições dos ensaios de adsorção conduzidos no estudo.

Tabela 4: Descrição dos adsorventes utilizados nos experimentos

<b>SIGLA</b>	<b>AMOSTRA</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>
<b>SN</b>	Soja Natural	23
<b>SA</b>	Soja pH Ácido	20
<b>SB</b>	Soja pH Básico	21
<b>SCAG</b>	Soja CA Granular	20
<b>SCAP</b>	Soja CA em Pó	22
<b>STQ</b>	Soja Tratamento Químico	21
<b>BN</b>	Banana Natural	22
<b>BA</b>	Banana pH Ácido	23
<b>BB</b>	Banana pH Básico	23
<b>BCA</b>	Banana CA Granular	23
<b>BTQ</b>	Banana Tratamento Químico	23

Para os ensaios de SN, SA, SB, STQ, BN, BA, BB, BTQ foram medidos 2 gramas de material e transferidos para um erlenmeyer, contendo 100 mL de solução de corante. Para os ensaios com carvão ativado SCAG, SCAP, BCA, a quantidade de material utilizada foi 0,5 gramas e 25 mL de solução. O estudo de adsorção ocorreu na temperatura ambiente em agitador orbital de marca Cienlab, a uma rotação constante de 170 rpm (rotações por minuto). As massas e volumes foram definidos de acordo com dados da literatura e com resultados experimentais. A temperatura foi medida a cada ensaio com um termo-higrômetro digital.

O material carbonizado obtido a partir de resíduo de soja resultou na aglomeração dos grãos do resíduo, alterando a granulometria inicial demarcada na metodologia. Assim, para avaliar o efeito da granulometria no processo de adsorção, foram realizados dois ensaios, o primeiro com o adsorvente em formato granular e o segundo com os grãos macerados. A casca de banana após carbonização não apresentou aglomeração.

Para determinar a eficiência de remoção do corante nos experimentos de adsorção, utilizou-se a Equação 4, que relaciona a concentração removida de corante do efluente em relação à concentração inicial.

$$Eficiência\ de\ Remoção\ (\%) = \frac{(C_{inicial} - C_{final})}{C_{inicial}} \times 100 \quad (Equação\ 4)$$

Onde C representa a concentração inicial ou final do corante no efluente sintético.



### 3.2.1. Curva de calibração

A concentração do corante antes e após os experimentos de adsorção foi determinada utilizando espectrofotômetro UV-Visível (UV: Ultra Violeta), utilizando-se o comprimento de onda de absorção máxima obtido pela curva de calibração do corante no espectrofotômetro HACH DR 6000.

A curva de calibração para o corante violeta de metila foi obtida a partir de padrões de concentração inicial de 10, 20, 30, 40 e 60 mg L<sup>-1</sup> de corante no espectrofotômetro HACH DR 6000. O equipamento oferece varredura de comprimento de onda de alta velocidade em todo o UV e espectro visível (HACH, 2016), indicando o comprimento ideal para a absorbância do corante. A varredura foi realizada na solução de 60 mg L<sup>-1</sup>, que gerou uma curva de absorbância versus comprimento de onda entre 340 e 900 nanômetros e os respectivos valores de absorbância, além de informações de pontos de mínimo e máximo da curva, gerado pelo equipamento. A partir da identificação do pico máximo de absorção, foi possível identificar o comprimento de onda ideal para analisar a absorbância do corante violeta de metila.

### 3.3. Isotermas de Adsorção

O estudo das isotermas de adsorção foi conduzido com base em uma solução padrão de corante de concentração definida. A isoterma de adsorção foi construída a partir de um efluente sintético contendo o corante violeta de metila 2B nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 mg L<sup>-1</sup>. Um volume de 100 mL do efluente sintético foi depositado em erlenmeyers juntamente com 2 gramas do bioissorvente, em cada concentração citada anteriormente. As soluções, juntamente com o adsorvente, foram mantidas em agitadores orbitais por um período de até 2 horas, enquanto alíquotas da solução eram retiradas para análise de absorbância, em intervalos de 15 minutos, para avaliar a evolução da adsorção. Em cada recipiente a isoterma de adsorção é determinada pela relação de equilíbrio estabelecida entre  $q_e$  (quantidade de corante adsorvida) e  $C_e$  (concentração de equilíbrio) (KHALILI *et al*, 2002).

Verificou-se, inicialmente, o ajuste dos resultados ao modelo de Freundlich, visto que esse modelo representa satisfatoriamente curvas de adsorção para processos envolvendo águas residuárias (KHALILI *et al*, 2002).

As concentrações de equilíbrio ( $q$ ) obtidas no ensaio de adsorção foram usadas para calcular a média dos valores e construir as curvas para estimar os parâmetros capacidade de adsorção do carvão ( $K$ ) e a afinidade de adsorção ( $1/n$ ). A Equação 5 descreve o comportamento matemático

da curva de adsorção de Freundlich (KHALILI *et al*, 2002). A partir da Equação 7, forma logarítmica da isoterma, são determinados os parâmetros  $K$  e  $1/n$ . A partir da equação 6, calcula-se a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente (KHALILI *et al*, 2002)

$$q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (\text{Equação 5})$$

$$q_e = \left[ \frac{(C_0 - C_e) * V}{\text{massa de adsorvente}} \right] \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

$q$  = concentração de equilíbrio de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_0$  = concentração inicial de corante violeta de metila 2B ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$  = concentração de equilíbrio de corante violeta de metila 2B ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$  = volume da solução (L)

Massa do adsorvente: massa de biossorvente utilizada no ensaio (gramas)

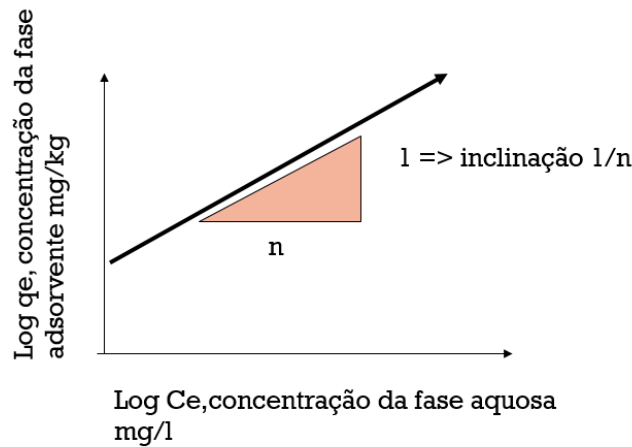
Para a determinação dos parâmetros  $K_F$  e  $1/n$ , é necessário usar a versão logarítmica da isoterma (Equação 7). A inclinação da curva corresponde ao parâmetro  $1/n$  (Figura 6) (BRUNO, 2008).

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{Equação 7})$$

A partir do valor da inclinação ( $1/n$ ), o valor da interseção ( $\text{log } K_F$ ) pode ser obtido para se calcular o valor de  $K_F$  (Equação 8). A partir da representação gráfica dos parâmetros, se a relação  $x/m$  versus  $\text{log } C$  for representada em uma curva linear, pode-se assumir que a isoterma de Freundlich é satisfeita pelo sistema (ANUSHA, 2014).

$$\text{Log } K_F = \text{Log } q_e - \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad \text{então, } \text{Log } K_F = x \quad K_F = e^x \quad (\text{Equação 8})$$

Figura 6: Versão logarítmica da isoterma



Fonte: Adaptado de Anusha (2014)

Para a construção da isoterma de Langmuir, é necessário utilizar a equação linearizada da isoterma (MITTAL *et al*, 2008). A equação de Langmuir pode ser linearizada (SHAN HO, 2005; KUMAR, 2007) de quatro formas diferentes (Equações 9 a 12; Tabela 5).

Tabela 5: Formas lineares da isoterma de Langmuir

ISOTERMA	EQUAÇÃO	FORMA LINEAR	GRÁFICO	
Langmuir 1	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b Q_0 C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$	(Eq 9)
Langmuir 2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{b Q_0}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$	(Eq 10)
Langmuir 3		$q_e = Q_0 - \frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e}$	$q_e$ vs $\frac{q_e}{C_e}$	(Eq 11)
Langmuir 4		$\frac{q_e}{C_e} = b Q_0 - b q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs $q_e$	(Eq 12)

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)

$C_e$  = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

$Q_0$  = constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima (mg g<sup>-1</sup>)

$B$  = constante relacionada com a energia de adsorção (L mg<sup>-1</sup>)

A quantidade adsorvida de corante é calculada conforme a Equação 6, e o gráfico é plotado de acordo com sua forma linear correspondente. Os dados são dispostos no gráfico e uma curva de tendência linear é construída. A partir da equação da reta (na forma  $y = ax + c$ ), calcula-se a

inclinação e os valores das constantes de Langmuir (SHAN HO, 2005; KUMAR, 2007; ABBAS e TRARI, 2015). Para identificar o ajuste da isoterma e avaliar se a adsorção ocorre de maneira favorável é recomendado que se use uma constante adimensional (fator de separação  $r$ ), como citado em Weber e Chakrabarti *apud* Mittal *et al* (2008) (Equação 13)

$$r = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

$b$  = constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção

$C_0$  = concentração inicial do corante em solução.

O valor de  $r$  indica se a isoterma é irreversível (se  $r = 0$ ), favorável (se  $0 < r < 1$ ), linear (se  $r = 1$ ) ou não favorável (se  $r > 1$ ) (ABBAS e TRARI, 2015).

Neste trabalho, foram comparadas as formas lineares de Langmuir 1 e 2, que, respectivamente, apresentam as formas gráficas  $\frac{1}{q_e}$  vs  $\frac{1}{C_e}$  (Equação 9) e  $\frac{C_e}{q_e}$  vs  $C_e$  (Equação 10). As formas lineares 1 e 2 obtiveram os melhores resultados de ajuste no estudo de Kumar (2007).

Na isoterma de Langmuir 1, o valor de  $Q_0$  é calculado a partir do intercepto da reta de regressão linear sobre os pontos do gráfico. O intercepto corresponde ao valor de  $c$ , na forma da equação  $y=ax+c$ , ou seja,  $c=1/Q_0$  e o valor da inclinação  $a$  determina o termo  $1/bQ_0$  (MITTAL *et al*, 2008).

Já na isoterma de Langmuir 2 os valores de  $Q_0$  e  $b$  podem ser calculados por meio do gráfico  $\frac{C_e}{q_e}$  e  $C_e$ . A inclinação da reta corresponde ao valor de  $a$ , sendo  $a=1/Q_0$  e  $c=1/bQ_0$  (MUSYOKA *et al*, 2014).

### 3.4. Caracterização dos biossorventes

A análise dos materiais em relação à estrutura dos poros foi realizada no equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de bancada, modelo HITACHI TM3000. Este modelo possui tensão de aceleração de 5 quilovolts (kV), 15 kV, e Analy (alta tensão, alta voltagem) proveniente de uma fonte de tungstênio, além de ampliação de 15 a 30.000 vezes. O modo de redução de carga (que utiliza a pressão da câmara superior) permite imagens de amostras não revestidas. Seu princípio de funcionamento consiste em um feixe elétrons primários que “varre” a superfície da amostra, retirando elétrons secundários que serão capturados por um detector

especial que processa o sinal eletrônico e gera a imagem observada no sistema. A principal vantagem deste modelo é a elevada profundidade de foco, permitindo análise de superfícies de fratura.

Os carvões ativados de resíduo de soja e casca de banana foram analisados no modo Analy por estarem carbonizados e apresentarem boas características condutoras. Os materiais naturais e os materiais com tratamento químico foram analisados na tensão de 5kV, pois, devido à sua natureza orgânica e não metalização das amostras, as altas tensões danificariam as amostras e consequentemente as imagens.

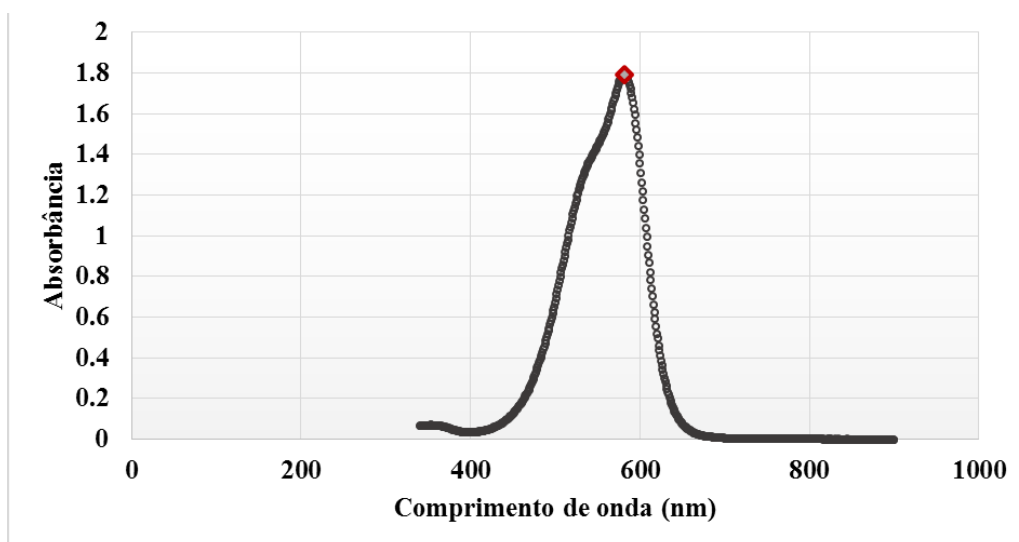
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Experimentos de adsorção

#### 4.1.1. Curva de calibração

A curva de calibração do corante indicou que o pico de absorbância mais elevado da amostra foi no comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 582 nm (Figura 7). O intervalo de absorção máxima do cristal violeta 10B está entre 598 e 594 nm (MITTAL *et al*, 2010), enquanto a absorbância máxima do violeta de metila 2B foi encontrada, em alguns estudos, como sendo 579 nm (DANTAS e SANTOS, 2010), 584 nm (MITTAL *et al*, 2008) 364–375 e 582 nm (TOALDO *et al*, 2014).

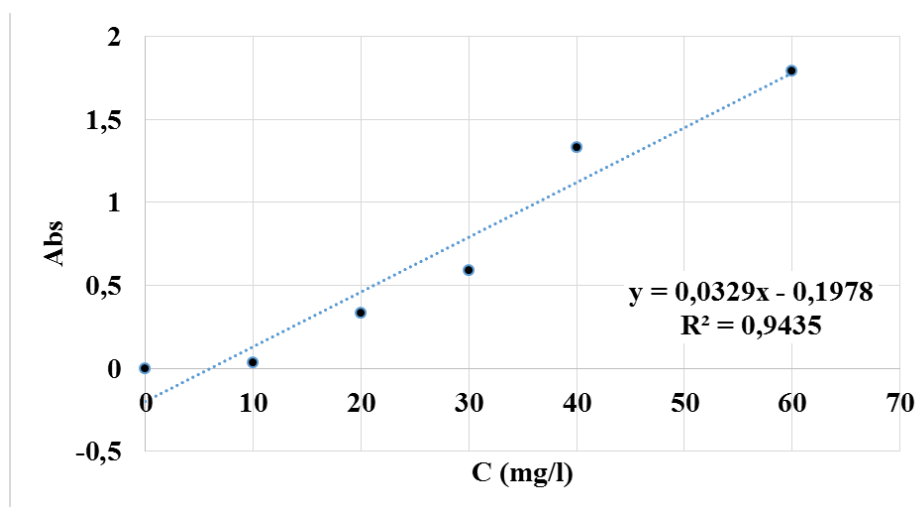
Figura 7: Absorbância do corante violeta de metila 2B para diferentes comprimentos de onda



Fonte: Elaborado pela Autora

Com o comprimento de onda único, a curva de calibração do corante foi construída com as concentrações 10, 20, 30, 40, 60 mg L<sup>-1</sup> como apresentado na Figura 8. Durante os ensaios foi observado que as soluções de corante, mesmo armazenadas corretamente, sofriam uma pequena variação de redução quanto ao seu valor de absorbância inicial de um ensaio para o outro. Para minimizar o erro de calibração das concentrações das soluções decorrente do abrandamento da coloração, a cada ensaio foi gerada uma curva de calibração com as soluções utilizadas no respectivo ensaio.

Figura 8: Curva de calibração para o corante (absorbância em função das concentrações)



Fonte: Elaborado pela Autora

#### 4.1.2. Eficiência de remoção de corante

A eficiência dos adsorventes na remoção do corante foi avaliada através da determinação da concentração de corante no efluente antes e após o experimento de adsorção através pela medida de absorbância. Para os biossorventes em estado natural, foram realizados experimentos de adsorção em pH neutro, ácido e básico, enquanto que, para os biossorventes após tratamento químico ou carbonização, o pH do efluente foi mantido neutro para avaliar a eficiência dos processos de tratamento físico e químico no processo de adsorção.

A Tabela 6 apresenta as eficiências de remoção de corante violeta de metila 2B com cada biossorvente e nas diferentes faixas de concentração do efluente. Pode-se observar que o melhor desempenho médio de remoção foi do carvão ativado de casca de banana, tendo-se obtido uma eficiência média entre as soluções utilizadas de 90,43%, seguido da casca de banana após tratamento químico e resíduo de soja após tratamento químico.

Na realização dos experimentos com a soja em estado natural (SN) e com a soja em pH básico (SB), foi observada liberação de cor do biossorvente para o efluente, aumentando a coloração do mesmo. Portanto, para baixas concentrações, SN e SB não são indicados como adsorventes. O resíduo de soja SA também liberou coloração para o efluente, porém em menor concentração, por isso a remoção de corante no efluente com concentração inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> foi apenas de 3,7% da concentração original.

A liberação de cor pelos bioissorventes também foi observada nos ensaios de BN, BB e BA. O resíduo de soja e a casca de banana após serem tratados quimicamente e carbonizados não liberaram cor para o efluente.

Tabela 6: Eficiência de remoção de corante VM 2B do efluente

SIGLA	AMOSTRA	C (mg L <sup>-1</sup> )	100	80	60	40	20
SN	Soja Natural	%	49,33	34,68	57,64	46,17	-
SA	Soja pH Ácido	%	58,51	57,15	43,36	50,96	3,74
SB	Soja pH Básico	%	55,57	52,49	59,26	61,45	-
SCAG	Soja CA Granular	%	63,93	85,85	80,45	84,43	84,29
SCAP	Soja CA Pó	%	23,22	21,54	11,82	23,17	64,59
STQ	Soja Tratam, Quím	%	85,65	86,06	87,07	86,85	87,91
BN	Banana Natural	%	69,28	69,85	61,54	62,26	47,34
BA	Banana pH Ácido	%	69,45	65,81	65,53	64,81	48,44
BB	Banana pH Básico	%	66,07	58,68	54,37	55,23	31,70
BCA	Banana CA Granular	%	94,61	91,74	90,26	88,76	86,93
BTQ	Banana Tratam. Quím	%	90,51	87,95	90,06	90,25	90,17

Quanto ao pH, pode-se observar que, de forma geral, o pH ácido do efluente proporcionou maior remoção do corante em comparação ao pH básico para ambos os adsorventes. Também foi observado durante os ensaios que a solução de pH ácido ocasionou uma menor liberação de cor do bioissorvente para o efluente, ao contrário do pH básico que, no caso da soja, resultou em uma eficiência de adsorção nula para o efluente com concentração mais baixa de corante. Tanto para a soja quanto para a banana, a redução do pH melhorou o desempenho do adsorvente no processo de adsorção em relação ao resíduo em estado natural e pH neutro. Em relação ao efluente com pH básico, para o resíduo de soja, a elevação do pH melhorou a remoção do corante comparado ao pH neutro. O contrário foi observado nos experimentos para a casca de banana, nos quais o pH básico ocasionou menor adsorção do corante em comparação ao pH neutro.

No estudo de Mittal *et al* (2008), a variação de pH na adsorção demonstrou que a redução do pH fez com que a solução de corante adquirisse coloração amarelada, enquanto que em pH alcalino a solução se tornou violeta azulada. Nesse trabalho foi observado o contrário. A adição de HCl 1M para redução do pH provocou uma alteração de cor de violeta para violeta azulado, enquanto que a adição de NaOH 5M para elevar o pH para 12 causou o abrandamento da cor violeta. Toaldo (2015) observou que em pH alcalino, há mudanças estruturais que favorecem a

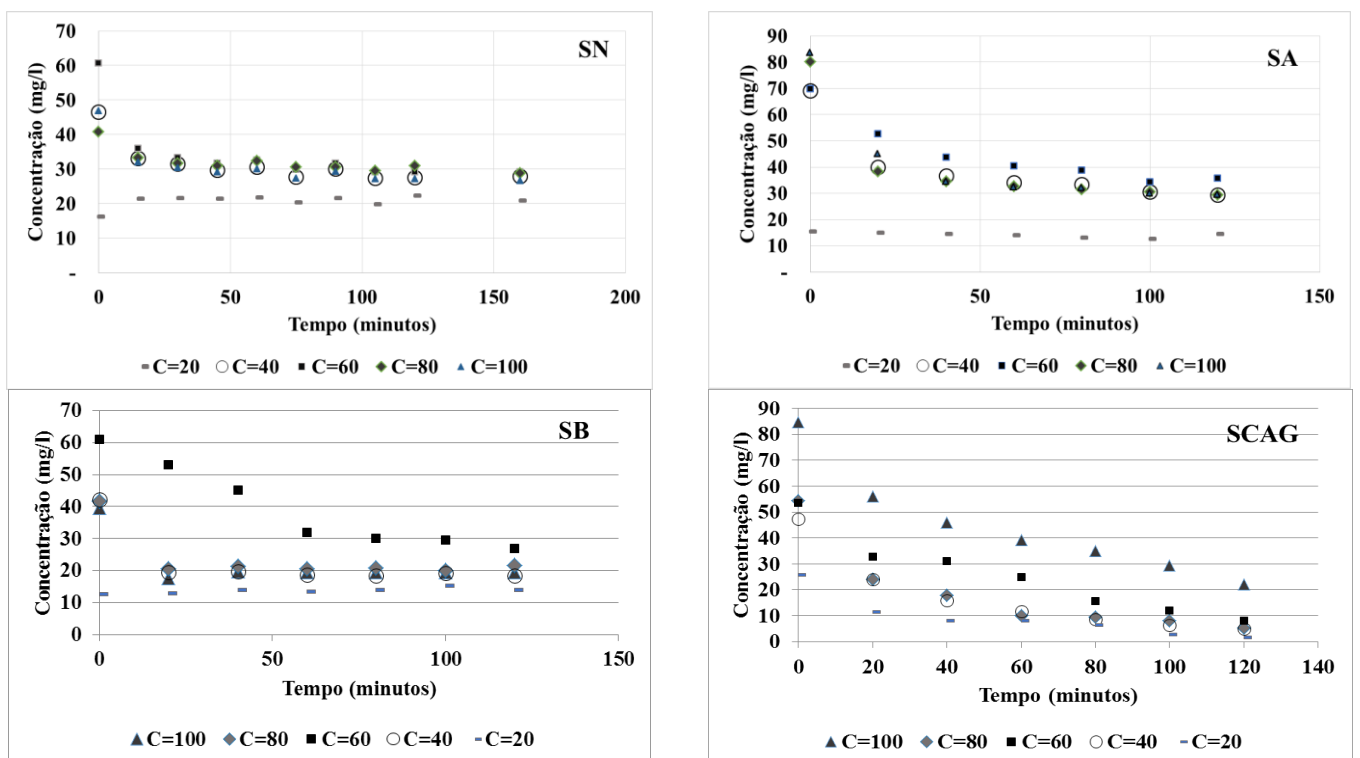


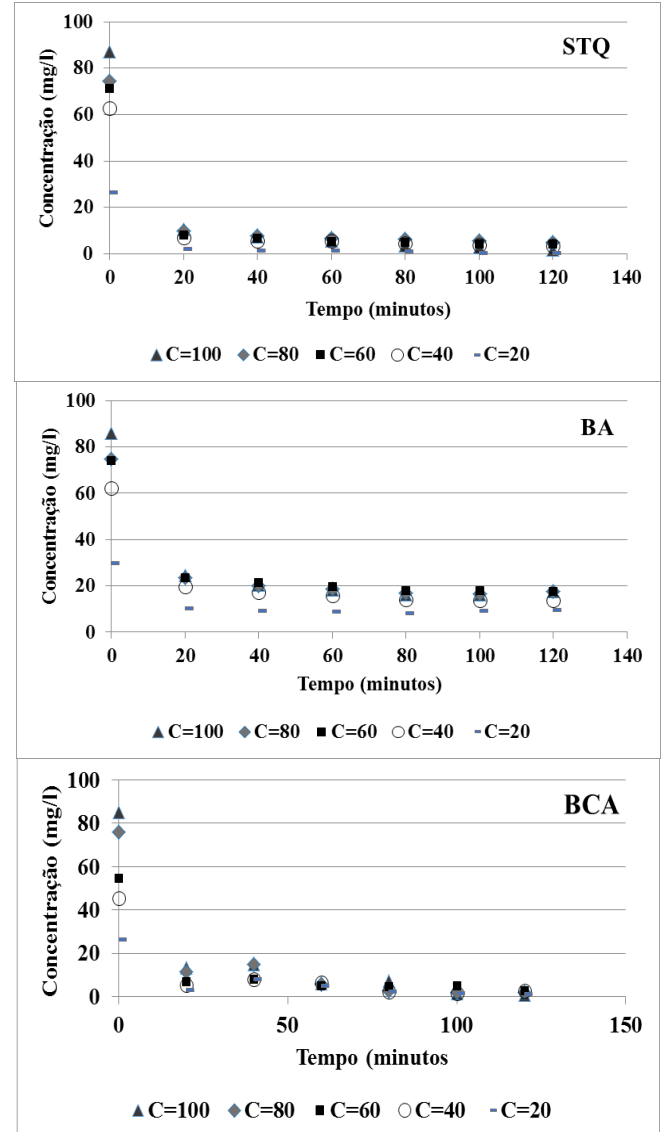
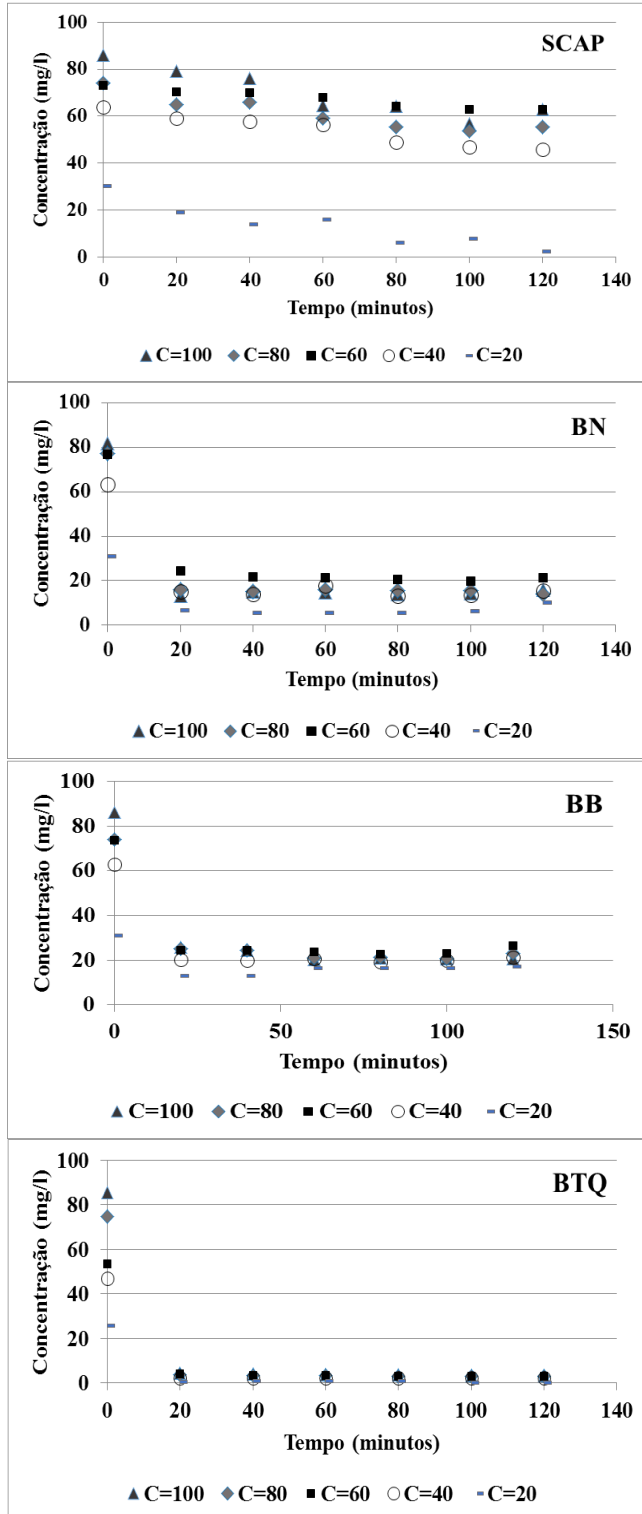
descoloração do corante violeta de metila 2B e que não caracteriza a sua efetiva remoção do meio.

A Figura 9 apresenta os gráficos de perfil de adsorção ao longo do tempo do ensaio de todos os bioadsorventes. Nos ensaios SN, SA, SB, SCAG e SCAP, nota-se que as curvas decrescem constantemente ao longo do ensaio, indicando que a adsorção do corante aos sítios do adsorvente ocorre de forma mais lenta. O equilíbrio entre as fases só ocorre após uma hora de contato nestes ensaios, exceto para o SCAG que mesmo após 120 minutos de agitação não demonstrou estar atingindo o equilíbrio. Isto indica que o carvão ativado granular de soja necessita de um tempo de contato maior com o efluente, e também, que possui um potencial mais estendido de adsorção em seus poros.

Os ensaios de STQ, BN, BA, BB, BCA e BTQ demonstram um padrão de queda abrupta da concentração do corante nos primeiros vinte minutos de ensaio, atingindo o equilíbrio entre adsorvente e adsorbato rapidamente. Esse fato é evidenciado pela curva de adsorção, que não varia no restante do ensaio. O tempo de contato necessários para estes adsorventes é menor correspondendo ao mesmo tempo à uma eficiência elevada de remoção de corante, o que pode otimizar o processo de tratamento dos efluentes têxteis.

Figura 9: Perfis de adsorção do corante nos ensaios de cada bioadsorvente em função do tempo





Mittal *et al* (2008) também obtiveram bons resultados na remoção do corante violeta de metila 2B utilizando resíduo de soja ativado, tendo-se observado 87,5 a 96% de remoção do corante em baixas concentrações. Os autores também observaram que o pH (variando de 2 a 10) da solução influencia na capacidade de adsorção de corante. O melhor desempenho de adsorção

no estudo dos autores ocorreu em pH em torno de 8, constatando que a taxa de remoção de corante aumenta com a elevação de pH.

A adsorção em carvão ativado estudado por Babu *et al* (2016) concluíram que a taxa de remoção de corante cristal violeta em casca de banana do efluente foi em torno de 99%, em pH ótimo de 1 a 1,5. Velmurugan *et al* (2011) também obtiveram alta taxa de remoção de vários corantes, incluindo violeta de metila, de efluente têxtil utilizando casca de banana e casca de laranja.

## 4.2. Isotermas de adsorção

### 4.2.1. Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir foi calculada na forma  $1/q_e$  vs  $1/C_e$ , correspondendo à Langmuir 1, e na forma  $C_e/q_e$  vs  $C_e$ , correspondendo à curva de Langmuir 2. Os resultados das isotermas são expressos nas constantes de Langmuir  $Q_0$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima e  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) constante relacionada com a energia de adsorção; além do fator de separação,  $r$ . O valor de  $r$  indica se a adsorção é favorável ao modelo de Langmuir. Portanto, se o valor de  $r$  calculado para a isoterma for menor que 1, fica confirmado que a adsorção é favorável e que a isoterma se aplica ao caso.

De acordo com Abbas e Trari (2015), o valor de  $r$  indica se a isoterma de Langmuir 1 (Tabela 7) é:

- irreversível se  $r = 0$ : considerando três casas decimais, o carvão ativado de casca de banana apresentou na maioria das isotermas, valor nulo, indicando uma adsorção irreversível.
- favorável se  $0 < r < 1$ : a adsorção do carvão ativado granular de soja se apresentou favorável, assim como o resíduo de soja e a casca de banana após tratamento químico.
- linear se  $r = 1$ : nenhuma adsorção se mostrou linear.
- não favorável se  $r > 1$ : a adsorção não foi favorável na maioria dos ensaios, para a soja natural, soja em pH ácido e básico, carvão ativado de soja em pó, e a casca de banana em pH neutro, ácido e básico, que apresentaram valores negativos para o fator de separação  $r$ .

Tabela 7: Dados da isoterma de Langmuir 1 para os ensaios de adsorção

Langmuir 1	SN	SA	SB	SCAG	SCAP	STQ
Qo	0.0172	-0.0562	0.5614	3.4554	0.7828	4.3611
b	-0.1198	-0.0315	-0.0849	0.3355	-1.0057	1.2037
C(mg L <sup>-1</sup> )	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r
100	- 0.22	- 0.613	- 0.424	0.034	- 0.012	0.009
80	- 0.26	- 0.658	- 0.394	0.052	- 0.014	0.011
60	- 0.16	- 0.834	- 0.239	0.053	- 0.014	0.012
40	- 0.22	- 0.852	- 0.386	0.059	- 0.016	0.013
20	- 1.08	1.907	- 12.576	0.104	- 0.034	0.031

Langmuir 1	BN	BA	BB	BCA	BTQ
Qo	-2.7579	-2.2978	-0.5846	2.3579	2.9860
b	-0.0301	-0.0333	-0.0347	39.2685	23.9214
C(mg L <sup>-1</sup> )	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r
100	- 0.682	- 0.538	- 0.503	0.000	0.000
80	- 0.754	- 0.669	- 0.635	0.000	0.001
60	- 0.763	- 0.682	- 0.644	0.000	0.001
40	- 1.106	- 0.935	- 0.842	0.001	0.001
20	14.972	217.149	- 13.949	0.001	0.002

Seguindo as mesmas classificações de Abbas e Trari (2015), a análise da isoterma de Langmuir 2 (Tabela 8) indica que:

- Nenhuma adsorção foi irreversível (se  $r = 0$ ) pelo segundo método de linearização da isoterma de Langmuir,;
- As adsorções favoráveis ( $0 < r < 1$ ) foram a do carvão ativado granular de soja, assim como o resíduo de soja e a casca de banana após tratamento químico. O carvão ativado de cascas de banana se mostrou favorável de acordo com este modelo, ao contrário do modelo 1.
- linear se  $r = 1$ : nenhuma adsorção se mostrou linear.
- a adsorção não foi favorável se ( $r > 1$ ) para a soja natural pH neutro, soja em pH ácido e básico, carvão ativado de soja em pó, e a casca de banana em pH neutro, ácido e básico, que apresentaram valores negativos ou maiores que 1 para o fator de separação  $r$ .

Tabela 8: Dados da isoterma de Langmuir 2 para os ensaios de adsorção

Langmuir 2	SN	SA	SB	SCAG	SCAP	STQ
Qo	0.0086	-0.0633	0.8633	3.5651	0.7294	3.6496
b	-0.0529	-0.0309	-0.1316	0.3018	-0.2823	2.7510
C(mg L <sup>-1</sup> )	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r
100	- 68	- 0.634	- 0.238	0.038	- 0.043	0.004
80	- 0.87	- 0.680	- 0.223	0.057	- 0.050	0.005
60	- 0.45	- 0.866	- 0.142	0.058	- 0.051	0.005
40	- 0.68	- 0.885	- 0.219	0.066	- 0.059	0.006
20	6.78	1.873	- 1.485	0.115	- 0.132	0.014

Langmuir 2	BN	BA	BB	BCA	BTQ
Qo	-9.1996	-2.6137	-0.8203	2.8035	3.6470
b	-0.0132	-0.0311	-0.0315	3.1153	2.2131
C(mg L <sup>-1</sup> )	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r	Ajuste r
100	- 12.822	- 0.598	-0.585	0.004	0.005
80	- 59.035	- 0.751	- 0.750	0.004	0.006
60	- 100.918	- 0.766	- 0.761	0.006	0.008
40	5.963	- 1.071	- 1.016	0.007	0.010
20	1.689	14.355	35.549	0.012	0.017

#### 4.2.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi obtida através do gráfico de  $\ln q_e$  em função de  $\ln C_e$ . Os valores de K e  $1/n$  foram determinados de acordo com a equação da reta obtida pela regressão linear dos pontos do gráfico. Esses parâmetros e o valor de R<sup>2</sup> são apresentados na Tabela 9.

Através dos dados referentes a este modelo, verificou-se que os experimentos de adsorção que se ajustaram ao modelo de Freundlich foram os ensaios utilizando soja natural em pH ácido (SA), a casca de banana em estado natural e pH neutro (BN), casca de banana em pH ácido (BA), casca de banana em pH básico (BB) e a casca de banana após tratamento químico (BTQ).

Pode-se afirmar que os dados experimentais ajustaram-se a este modelo, pelo fato do valor de  $1/n$  ter sido inferior a 1, indicando que a adsorção é aplicável a toda a faixa de concentrações de violeta de metila (VM) 2B estudada, e também indica que a adsorção ocorre por meios heterogêneos, sendo que os locais de alta energia são ocupados primeiro e, em seguida, ocorre adsorção em locais de mais baixa energia. O valor de  $n$  superior a 1,0 indica que o processo de adsorção de corante pelos biossorbentes é favorável (TOALDO, 2015; MUSYOKA *et al*, 2014).

Tabela 9: Dados da isoterma de Freundlich para os ensaios de adsorção

Freundlich	SN	SA	SB	SCAG	SCAP	STQ
1/n	-55.8659	0.22	1.47	2.85	-6.12	2.88
R <sup>2</sup>	0.00005	0.8958	0.5059	0.8813	0.3881	0.6454
C (mg L <sup>-1</sup> )	K	K	K	K	K	K
100	2.21936E+81	1.301992	0.013	0.0004681	1.15E+11	0.9957821
80	1.10843E+83	1.225479	0.011	0.0220366	4.25E+10	0.0341583
60	3.75119E+83	0.788387	0.014	0.0057612	5.11E+10	0.0583049
40	2.21364E+82	0.956826	0.017	0.022553	1.31E+10	0.0827974
20	5.65235E+74	0.025201	0.021	0.3153968	1.91E+02	24.401415

Freundlich	BN	BA	BB	BCA	BTQ
1/n	0.77	0.58	0.38	-21.05	0.26
R <sup>2</sup>	0.5637	0.9515	0.5094	0.0035	0.7718
C (mg L <sup>-1</sup> )	K	K	K	K	K
100	0.39	0.6389178	1.0339	0.008571452	3.0178573
80	0.41	0.5409708	0.7748	8410598213	2.7059152
60	0.26	0.5341273	0.6759	8410598213	1.9415873
40	0.29	0.5206314	0.6579	2072460672	1.8623307
20	0.18	0.276212	0.2362	3.039321712	3.1401438

#### 4.2.3. Comparativo das Isotermas

Em resumo, a avaliação dos modelos e os valores de ajuste da regressão linear R<sup>2</sup> foram apresentados nas Tabelas 10 e 11. O valor de R<sup>2</sup> indica o melhor ajuste da isoterma, ou seja, quanto maior o valor de R<sup>2</sup> melhor o modelo se ajusta à adsorção (KUMAR, 2007). A adsorção pode se ajustar em ambas os modelos Langmuir e Freundlich, porém o valor de R<sup>2</sup> pode ser maior em um dos modelos, indicando melhor ajuste em um modelo preferencialmente que o outro.

Por meio da avaliação dos termos 1/n do modelo de Freundlich e de *r* do modelo de Langmuir, pôde-se concluir que o resíduo de soja natural em pH neutro e pH básico e o carvão ativado de soja em pó não se ajustaram à nenhum dos dois modelos avaliados nestes estudo. Os baixos valores de R<sup>2</sup> nas adsorções destes biossorbentes também sugerem que ambos os modelos não são apropriados para explicar o fenômeno da adsorção do corante violeta de metila em SN, SB e SCAP (Tabela 10).

O resíduo de soja em pH ácido (SA) se ajustou somente ao modelo de Freundlich com valor de R<sup>2</sup> de 0.8958. Já o carvão ativado granular de soja foi favorável nos modelos de Langmuir 1 (L1) e 2, a partir dos dados da isoterma observou-se que as duas formas linearizadas da equação

produzem resultados diferentes tanto para as constantes  $Q_0$ ,  $b$  e  $r$ , quanto para ajuste da curva  $R^2$ . O maior valor de  $R^2$  de Langmuir 2 (L2) em comparação à 1, indica que L2 é mais apropriado para explicar a adsorção de corante violeta de metila 2B no carvão ativado granular de soja. O mesmo foi observado no resíduo de soja após tratamento químico (STQ), no qual o valor de  $R^2$  em L2 também foi maior que em L1.

Tabela 10: Ajuste de curva  $R^2$  dos modelos para resíduo de soja

		<b>SN</b>	<b>SA</b>	<b>SB</b>	<b>SCAG</b>	<b>SCAP</b>	<b>STQ</b>
<b>LANGMUIR 1</b>	$R^2$	0.0138	0.9745	0.4219	0.971	0.2549	0.9155
<b>LANGMUIR 2</b>	$R^2$	0.1877	0.8636	0.4256	0.989	0.6439	0.9546
<b>FREUNDLICH</b>	$R^2$	0.00005	0.8958	0.5059	0.8813	0.3881	0.6454
<b>A isoterma se ajusta ao modelo de Langmuir 1?</b>		Não	Não	Não	Sim	Não	Sim
<b>A isoterma se ajusta ao modelo de Langmuir 2?</b>		Não	Não	Não	Sim	Não	Sim
<b>A isoterma se ajusta ao modelo de Freundlich?</b>		Não	Sim	Não	Não	Não	Não

Tabela 11: Ajuste de curva  $R^2$  dos modelos para casca de banana

		<b>BN</b>	<b>BA</b>	<b>BB</b>	<b>BCA</b>	<b>BTQ</b>
<b>LANGMUIR 1</b>	$R^2$	0.7346	0.9613	0.6625	0.0004	0.8516
<b>LANGMUIR 2</b>	$R^2$	0.0442	0.0442	0.3593	0.6178	0.7499
<b>FREUNDLICH</b>	$R^2$	0.5637	0.9515	0.5094	0.0035	0.7718
<b>A isoterma se ajusta ao modelo de Langmuir 1?</b>		Não	Não	Não	Não	Sim
<b>A isoterma se ajusta ao modelo de Langmuir 2?</b>		Não	Não	Não	Sim	Sim
<b>A isoterma se ajusta ao modelo de Freundlich?</b>		Sim	Sim	Sim	Não	Sim

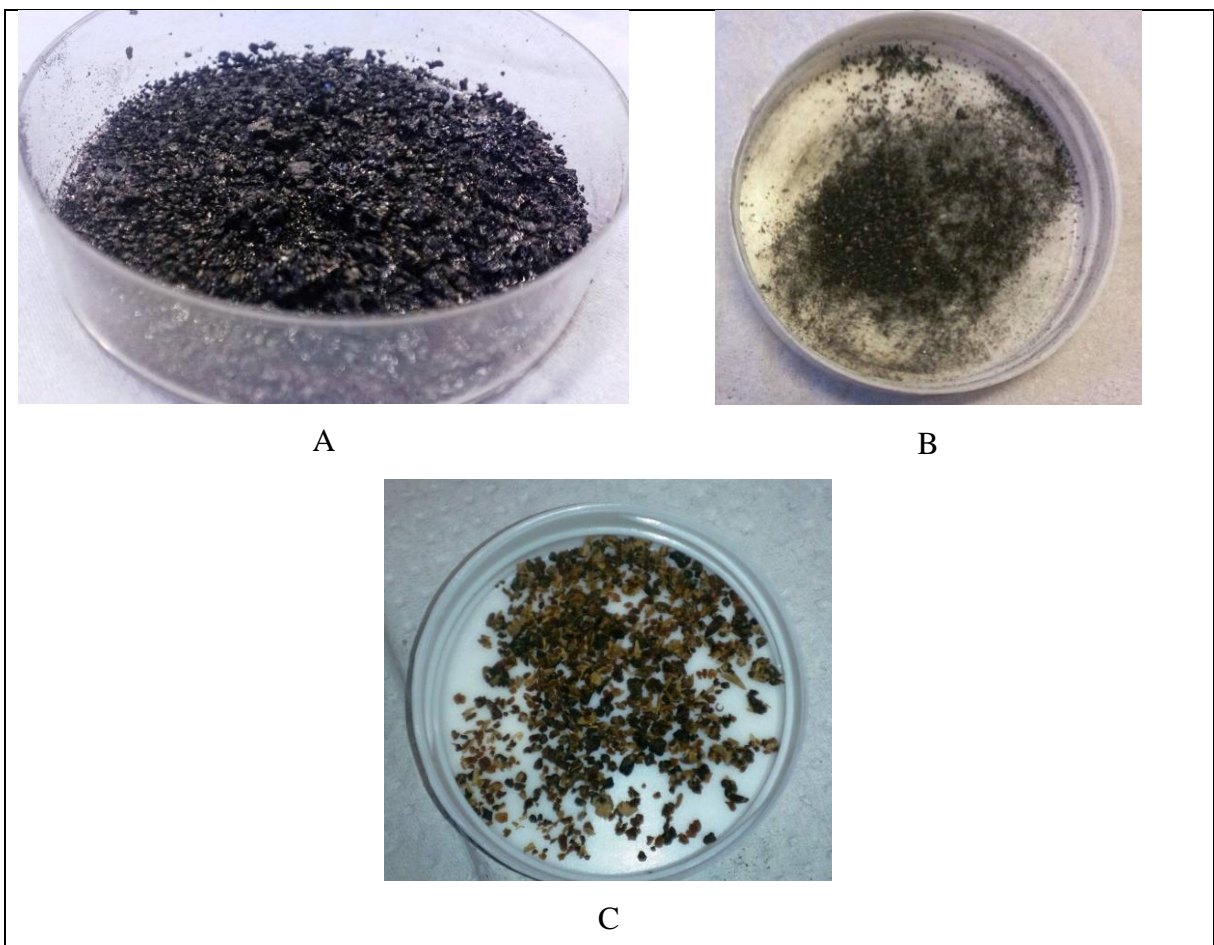
Para os bioissorventes à base de casca de banana, a casca em pH neutro, ácido e básico se ajustaram ao modelo de Freundlich, porém com valores baixos de  $R^2$  para BN e BB (Tabela 11). O valor de  $R^2$  de BA possui ajuste satisfatório, correspondendo a 0,95. A adsorção de corante ao carvão ativado de banana é descrita pela isoterma de Langmuir 2, porém este também valor de  $R^2$  relativamente baixo. A casca de banana após tratamento químico se ajustou aos dois modelos investigados, porém o valor de  $R^2$  maior em L1 indicou melhor ajuste ao modelo de Langmuir que ao de Freundlich.

A diferença nos resultados obtidos da isoterma de Langmuir mostra as complexidades e problemas em estimar os parâmetros desta isoterma pelo método linear, visto que existem quatro formas diferentes de expressar a equação linear do modelo (KUMAR, 2007). De acordo com Kumar (2007), as diferenças nos resultados são devido ao fato da estrutura do erro variar sobre a linearização de uma equação não linear, por isso, a distribuição do erro pode mudar dependendo da forma linear escolhida.

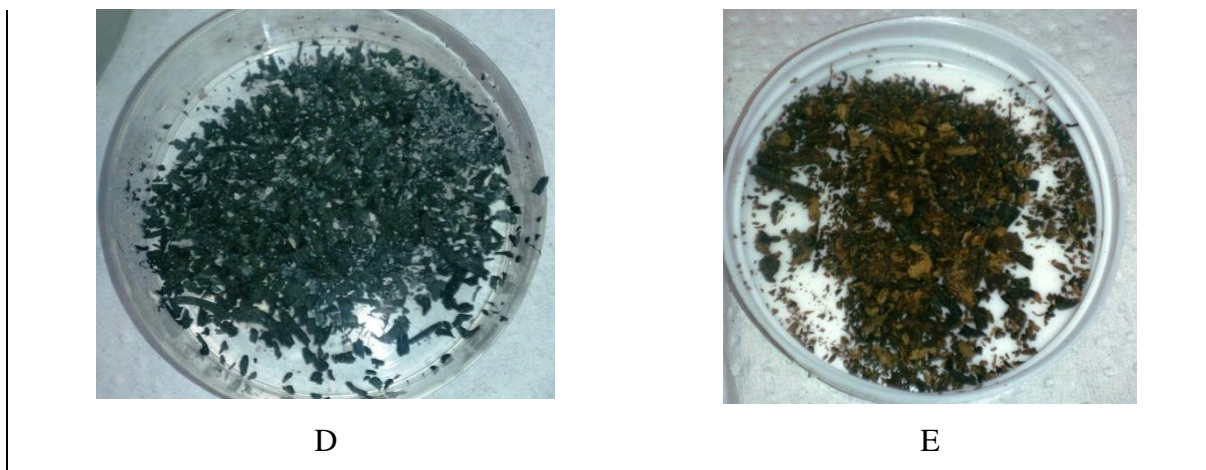
### 4.3. Caracterização dos adsorventes

A Figura 10 apresenta imagens dos bioadsorventes utilizados no estudo. Como pode ser observado, o aspecto visual dos materiais é bastante diferente entre si, apresentando diferenças no formato do grão. Observa-se um formato arredondado para a SN (Figura 10 C), e formato retangular para a BN e BCA (Figura 10 E e D). Nas figuras 10 A e B, pode-se notar a diferença granulométricas entre o carvão de soja granular (10 A) e o carvão em pó (10 B), que apresenta uma granulometria significativamente mais fina que o granular.

Figura 10: Imagens fotográficas do material utilizado no estudo. A- SCAG; B – SCAP; C – SN; D – BCA; E - BN





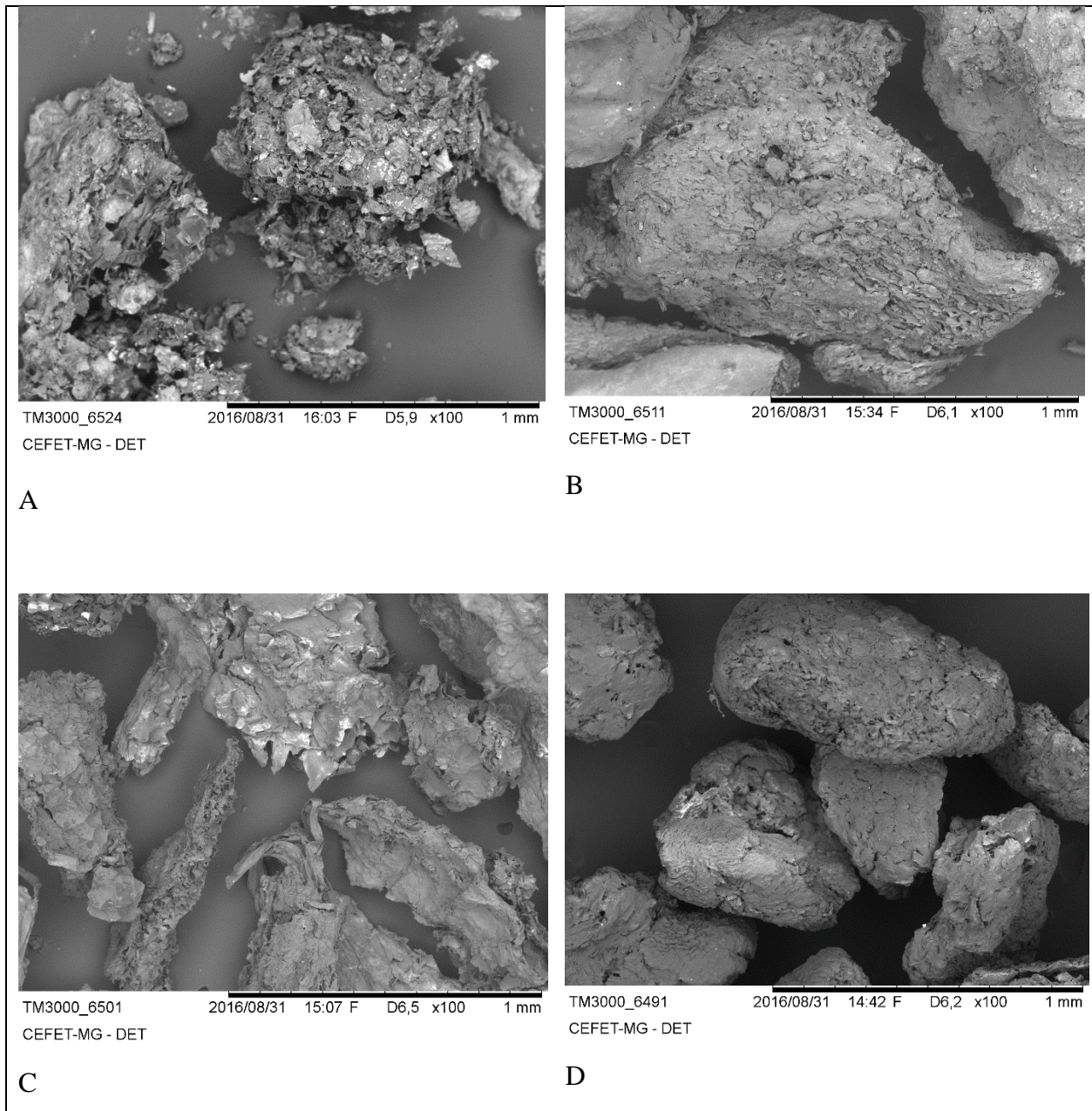


A análise de morfologia dos materiais adsorventes foi realizada através microscopia eletrônica de varredura (MEV) e é apresentada nas Figuras 11 e 12. As imagens foram obtidas para os resíduos de soja e banana em estado natural, após tratamento químico, e após a carbonização.

A casca de banana em estado natural, presente na Figura 11A, tem características porosas naturais com inúmeras camadas sobrepostas e cavidades porosas expostas, ao contrário do resíduo de soja (Figura 11B) que apresenta uma rugosidade apenas superficial aparentando ser um material sólido e maciço interiormente. O mesmo padrão de porosidade é observado em ambos os materiais após o tratamento químico (Figura 11C). Não foi possível observar formação de poros no resíduo de soja após a ativação química do material com ácido fosfórico (Figura 11D), os grãos de resíduo permaneceram com aparência maciça e rugosidade superficial.

Após o processo de ativação e carbonização do resíduo de soja e da casca de banana, a estrutura do material apresentou uma morfologia diferente, especialmente no caso do resíduo de soja. Na Figura 12, são apresentadas as imagens dos carvões ativados produzidos a partir da soja e da banana. Comparando as imagens dos carvões com as imagens da casca de banana e do resíduo de soja ao natural (Figura 11) é possível notar a modificação na morfologia dos materiais adsorventes.

Figura 11: Casca de banana em estado natural, 100x; B - Resíduo de soja em condições naturais, 100x; C - Casca de Banana após tratamento químico, 100x; D - Resíduo de soja após tratamento químico, 100x:

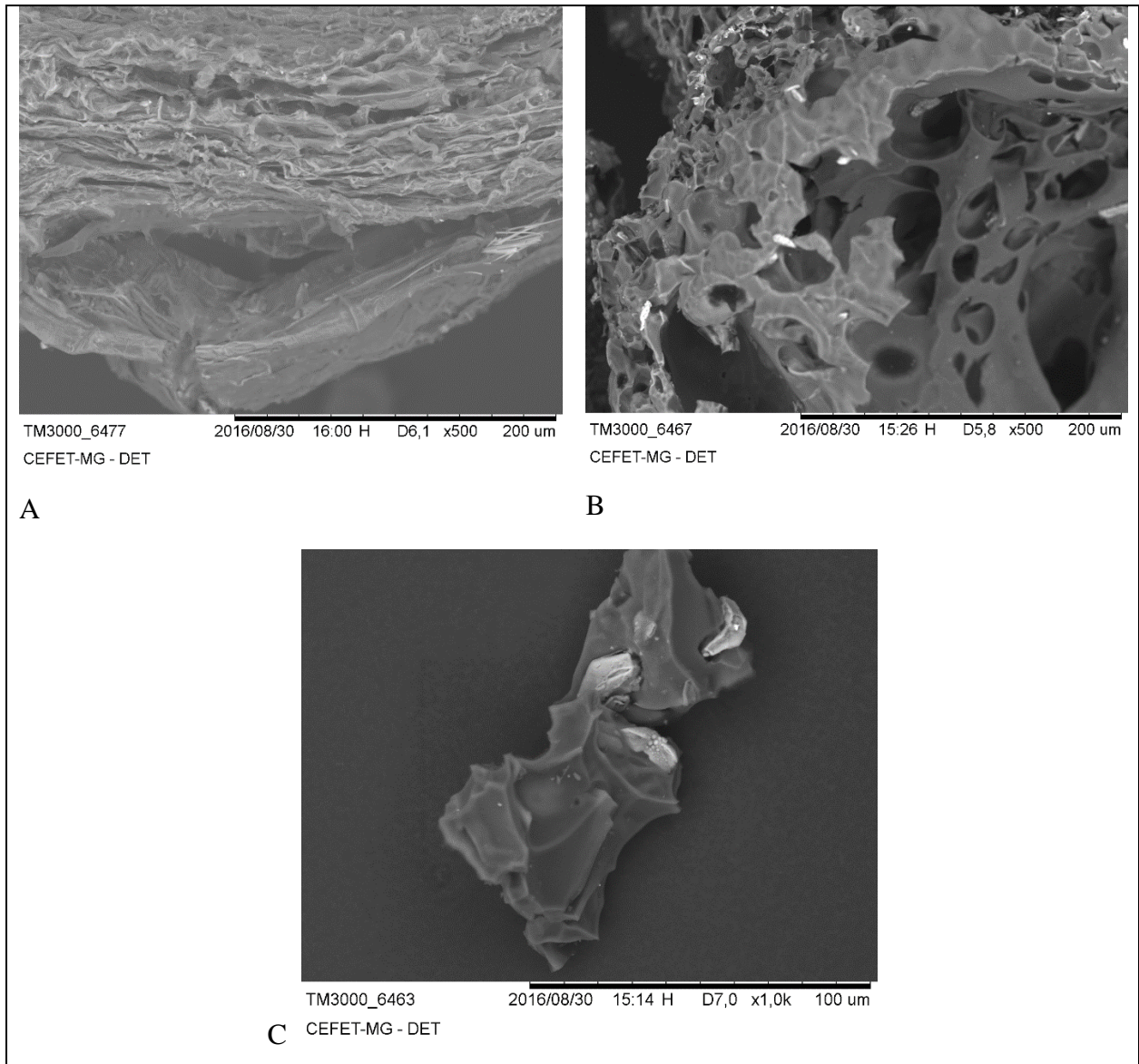


A maior modificação observada foi o resíduo de soja que se transformou de um material maciço em um material poroso; a banana, entretanto não apresentou modificações visivelmente notáveis quanto ao volume de poros, porém pode-se notar que a estrutura porosa do carvão se tornou mais organizada. O BCA (Figura 12A) apresenta uma construção fibrosa em camadas sobrepostas com volume de vazios entre as camadas. O carvão ativado de soja foi utilizado de duas formas neste estudo, em tamanho granular com diâmetro de partículas em média de 10 mm (Figura 12B); e como carvão em pó com tamanho médio de partículas de 1 mm (Figura 12C).

De acordo com Ioannidou e Zabaniotou (2007), a superfície dos carvões ativados (CA) apresenta poros de diferentes tamanhos que determinam sua capacidade de adsorção e a estrutura química dos elementos presentes no carvão determinam as interações polares ou não polares com os adsorventes, que ativam os sítios e o tipo de interação entre as moléculas. As cavidades e volume de poros estão diretamente relacionados com a superfície de contato do adsorvente com o adsorvato, resultando em maior adsorção do corante ao material sólido. Foi encontrado na literatura que quanto maior a área superficial do material adsorvente, maior é a capacidade de remoção de poluentes dos efluentes.

A diferença de porosidade na superfície dos carvões ativados é uma propriedade importante no processo de adsorção e influencia diretamente a capacidade de remoção do corante presente no efluente (AYGUN *et al.*, 2003, MIYATA *et al.*, 2003). Como observado na sessão anterior, a eficiência de remoção do corante foi variada entre os biossorventes. Em relação aos carvões ativados, os resultados experimentais deste trabalho indicaram que o BCA demonstrou ser mais eficiente na remoção de corante que os carvões provenientes da soja, fato observado nas imagens de MEV (Figura 12), por este apresentar visivelmente mais porosidade que o carvão de soja. O SCAG, por sua vez, foi mais eficiente na remoção do corante que o SCAP, provavelmente devido à maior porosidade do carvão granular em relação ao carvão em pó.

Figura 12: A - Carvão ativado de casca de banana com aumento de 500 x; B - Carvão ativado granular de resíduo de soja com aumento de 500 x; C- Carvão ativado de soja em pó, aumento de 1000x



#### 4. CONCLUSÕES

Após a realização dos experimentos foi possível observar que a casca de banana tem alto potencial de adsorção do corante violeta de metila 2B do efluente. O tratamento químico realizado na casca de banana e o processo de carbonização melhoraram significativamente o desempenho do resíduo na adsorção do corante violeta de metila. O uso da casca de banana em estado natural nas diferentes faixas de pH, ocasionou a liberação de cor do adsorvente para o efluente, o que não é desejado em tratamentos de efluentes com presença de corante, pois pode prejudicar a avaliação da eficiência do tratamento.

Os resultados deste estudo também indicaram que o resíduo de soja pode ser utilizado como adsorvente para o corante violeta de metila 2B. Entretanto o tratamento químico e a carbonização são necessários para melhoria das características adsorventes deste resíduo em relação ao seu estado natural. Além disso, nos ensaios de adsorção, foi observado que a soja ao natural confere cor ao efluente o que influencia negativamente na sua capacidade de remoção de corante ao longo do tempo. O decaimento inicial da concentração comprova as características adsorventes do resíduo de soja e da casca de banana, mas ao longo do ensaio a concentração não reduz significativamente quando o adsorvente é utilizado sem tratamento.

As isotermas de equilíbrio dos ensaios de adsorção se ajustaram melhor aos modelos de Langmuir e/ou Freundlich. As curvas que não se ajustaram a nenhum dos dois modelos apresentaram remoção de corante pouco significativa durante o tempo de contato e por isso a adsorção não foi favorável.

## 5. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo se mostrou de caráter preliminar na avaliação da aplicabilidade do resíduo de soja e da casca de banana para tratamento por adsorção de efluentes contendo corantes. Estudos posteriores são necessários no intuito de investigar:

- A capacidade de dessorção do corante no adsorvente, bem como a aplicação de técnicas de recuperação do adsorvente para nova utilização;
- Um estudo de adsorção em coluna em escala de bancada para avaliar os parâmetros do efluente sintético e a adequação da remoção de corante às legislações ambientais vigentes;
- Estudos de adsorção utilizando efluente real de indústria têxtil para avaliar o desempenho na remoção de corante e outras substâncias;
- O tratamento de adsorção utilizando os resíduos de soja e banana como etapa única de tratamento ou como pós tratamento;
- A relação custo benefício da utilização destes resíduos em tratamento em escala real, visto que ambos os precursores necessitam de tratamento físico ou químico para melhorar suas características em relação à eficiência de adsorção.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, M.; TRATI, M. Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. **Process Safety and Environmental Protection** v. 98, p. 424–436. 2015.

ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial / Unicamp. **Relatório de acompanhamento setorial têxtil e confecção**. v.1, 21 p. 2008.

ABDI - Agência Brasileira De Desenvolvimento Industrial. Estudo prospectivo setorial: têxtil e confecção – Brasília: 176 p. (**Série Cadernos da Indústria ABDI XVIII**), ISBN 978-85-61323-20. 2010.

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Cartilha Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. Brasília**. Disponível em: [http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha\\_rtcc.pdf](http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf). Acesso em 11 de maio de 2016. 2013.

ABRAHANT, E. N.; Dyes and Their Intermediates, **Edward Arnold Ltd.:** London, 1977.

ACOFARMA. **Fichas de informação técnica:** violeta Genciana. Disponível em: <[http://www.acofarma.com/admin/uploads/download/6384-9e21d9130a052b2750cc01ae0c22e1a81e7a813a/main/files/Violeta%20genciana\\_022302a\\_PT.pdf](http://www.acofarma.com/admin/uploads/download/6384-9e21d9130a052b2750cc01ae0c22e1a81e7a813a/main/files/Violeta%20genciana_022302a_PT.pdf)>. Acesso em 10 maio, 2016.

AHMADPOUR A.; DO D. D.. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon** Vol. 34, No. 4, p. 471-479. 1996.

ALCÂNTARA, M. R. DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3. 1996.

ALI, E; TAHEREH, K; MANSOOREH, S. Preparation of high surface area activated carbon from Polyethylene terephthalate (PET) waste by physical activation. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v.15 , n. 2. 2011.

ALIKARAMI M; NEZHAD E. R.; MORADI F.; MORADI V. Adsorptive Removal of Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by Peels of Banana from Aqueous Solution Zahra Abbasi; **Universal Journal of Chemistry** v. 1, n. 3, p. 90-95. 2013.

ALMEIDA, E.J.R.; CORSO, C.R., Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, **112**: p. 317-322. 2014

ANNADURAI, G.; JUANG, R.S.; LEE, D.J.. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**: IWA Publishing. Vol 47, No 1, p 185–190. 2002.

ANUSHA, G. Feasibility studies on the removal of iron and fluoride from aqueous solution by adsorption using agro based waste materials. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10603/22665>>. Acesso em 10 jun, 2016. **Anna University**, 153p. 2014.

ARAMI, M; LIMAEAA, Y. N; MAHMOODIA, N M; TABRIZIA, N S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. **Journal of Hazardous Materials**. v. 135, n° 1–3, p. 171–179. 2006.

AYGUN A, YENISOY-KARAKAS S, DUMAN I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous Mesoporous Materials**. v. 66, n. 2-3, p. 189–195. 2003.

AZARGOHAR R., DALAI, A.K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 110, p. 413–421. 2008.

BABU I. I; LOKESHWARAN, S. ; SADISH KUMAR, J., SHYAM SUNDAR. K.; SRINIVASAN, V. Removal of Crystal Violet dye from water using Banana peel charcoal and AMPS-g-Banana peel charcoal hydrogels: A comparative study. **South Asian Journal of Engineering and Technology**, v.2, n. 24, p.155–168. 2016.

BASTIAN, E. ONISHI, Y. Guia técnico ambiental da indústria têxtil / Elaboração Elza Y. Onishi Bastian, Jorge Luiz Silva Rocco; colaboração Eduardo San Martin ... [et al.]. São Paulo. CETESB: **SINDITÊXTIL**. 85 p. 2009.

BELTRAME, L. T. C. Caracterização de efluente têxtil e proposto de tratamento. Dissertação: **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**. Natal, 161 p. 2000.

BHATTACHARJEE A, AHMARUZZAMAN M., DEVI TH. B, NATH J. Photodegradation of methyl violet 6B and methylene blue using tin-oxide nanoparticles (synthesized via a green route). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 325, p. 116–124. 2016.

BIERMANN, M. J. E. Gestão do processo produtivo. — Porto Alegre: **SEBRAE/RS**, 2007. 37p.

BONETTO L.R., FERRARINI F, DE MARCOA C., CRESPOA J.S, GUÉGANB R., GIOVANEL M.. Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent. **Journal of Water Process Engineering** v. 6, p. 11–20. 2015.

BRUNO, M. Adsorção de efluentes têxteis Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil por Adsorção em Materiais de Baixo Custo. Dissertação. **IPEN**: São Paulo. 102 p. 2008.

BUGIERECK A. M, S. M. BEHLING; MELLO J M M.; FIORI M. A; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão Ativado quimicamente a partir de casca de banana. **Acta Ambiental Catarinense**. 10. n.1-2. 2013.

CARVALHO , H. P. de; HUANG J; ZHAO M; LIU G.; DONG L; LIU X.. Improvement of Methylene Blue removal by electrocoagulation/banana peel adsorption coupling in a batch system. **Alexandria Engineering Journal**. v. 54, p. 777–786. 2015.

CAVALCANTE, V. R. Produção de carvão ativado a partir de resíduos de coco, banana e laranja. **Universidade Católica de Pernambuco**: Recife. Dissertação, 63 f. 2015

CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes industriais. São Paulo: **Engenho Editora Técnica Ltda**. Cp. 13. 435 p. 2012.



CAVALHEIRO, S.F.L. TININIS, CRCS.; TAVANO, OL.; ROSSI, EA.; CUSTÓDIO, MF.; CARDELO, HMAB. Biscoito sabor chocolate do resíduo de soja “okara”: teste de afetivo com crianças em idade pré-escolar. **Alimentos e Nutrição**, v. 12, p. 151-162, 2001

CONAMA 357 de Março de 2005, Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. **BRASIL**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 12 abr, 2016. 2005.

CONAMA No 430, de 13 de maio de 2011, Publicada no DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. **BRASIL** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em 12 abr, 2016. 2005.

CONAMA nº. 237, de 19 de dezembro de 1997 Publicada no DOU no 247, de 22 de dezembro de 1997, Seção 1, páginas 30841-30843 **BRASIL**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=237>>. Acesso em 12 abr, 2016. 2005.

CONN, H.J. Conn’s Biological Stains: A Handbook on the Nature and Uses of the Dyes Employed in the Biological Laboratory. **Williams & Wilkins Company**, Baltimore, Maryland. ed. 6. 1953.

COONEY D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. First Edn. Lewis. Publishers, **CRC Press LLC**, Boca Raton, Florida, 1999.

CRUZ JUNIOR, O. F. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. **Universidade Tecnológica Federal Do Paraná**: Manaus 2010.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVIERA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio Aquoso. **Química Nova**, v. 28, No. 3, p. 433-437. 2005.

DANTAS, S. L. DE A.; SANTOS C. P. F. dos. Avaliação da Retenção de Corantes da Indústria Têxtil em Nanocompósitos de Matriz Polimérica **VII Congresso De Iniciação Científica Da Universidade Federal De Campina Grande**. PIBIC/CNPq/UFCG-2010

DAUD WMAW, ALI WSW, SULAIMAN MZ. The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon. **Carbon**. Vol.38, p. 1925–32. 2000

DONALD J, OHTSUKA Y, XU CC. Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat. **Materials Letter**. v. 65, p. 744–747. 2011.

DUMAN G; ONAL Y; OKUTUCU C; ONENC S; YANIK J. Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties. American Chemical Society: **Energy & Fuels** v. 23, p. 2197–2204. 2009.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/Abertura.html>. Acesso em 13 de agosto de 2016. 2007.

FAGUNDES, T. Estudo da Interação de Polímero Quitosana-ferro (III)- Reticulado com íons inorgânicos em meio aquoso. Dissertação de mestrado. **Universidade do Vale do Itajaí**: SC. 2007.

FAUST, SD; ALY, OM. Adsorption process for water treatment, Butterworths, Boston, London, **Wellington**, p. 16-18, 1987.

FERNANDES, A. C. P; CUNHA, D. V. DA; CRAVEIRO, I. P. C; PEREIRA, J. R. Q. R; GUIMARÃES, T. A. P. S; SOUSA, V. L. DE. Adsorção de efluentes têxteis: Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil por Adsorção em Materiais de Baixo Custo. Faculdade de Engenharia. **Universidade do Porto**. 2010

FIEMG; FEAM. **Guia técnico ambiental da Indústria têxtil**. Disponível em: <[http://www.feam.br/images/stories/producao\\_sustentavel/GUIAS\\_TECNICOS\\_AMBIENTAIS/guia\\_textil.pdf](http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf)>. Acesso 20 jan 2016. 2014

FIORESE K, F. Avaliação das características agronômicas e produtividade cultivares de soja em diferentes sistemas de semeadura / Kaio Felipe Fiorese; orientação de Marcelo Fagioli. **Universidade de Brasília**: Brasília, 2013.

GEADA, O. M. R. N. D. Remoção De Corantes Têxteis Utilizando Resíduos Agrícolas Da Produção De Milho. Dissertação de Mestre em Engenharia do Ambiente. **Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**. 2006. 137 f.

GUARATINI C.C.I., ZANONI M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, n.1, p. 71-78. 2000.

HACH. DR 6000™ UV VIS **Spectrophotometer with RFID Technology**. Disponível em: <<http://www.hach.com/dr-6000-uv-vis-spectrophotometer-with-rfid-technology/product?id=10239244800>>. Acesso em 8 maio 2016. 2016.

HAMEED, B.H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. **Journal of Hazardous Materials**. v. 154, n. 1–3, p. 204–212. 2008.

HAO NGO H., GUO W. S.; NGUYEN, T. V.. Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent M. A. Hossain,. Int. J. of GEOMATE: Japan, v. 2, n. 2, p. 227-234. **Geotechnical, Construction Materials and Environment**. 2012.

HAZZAA, R.; HUSSIEN M. Adsorption of cationic basic dye from aqueous solution onto activated carbon derived from banana peel. **Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes**: Greece. 2015.

IFA – Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance. **Crystal Violet**. Disponível em: <[http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_en/491325.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/491325.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)>. Acesso em: 10 maio 2016. 2016.

IMRAN A. The quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. **Separation and Purification Reviews**. v. 39, n. 3–4, p.95–171. 2010.

IOANNIDOU O., ZABANIOTOU A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 11 p. 1966–2005. 2007.

JIN, X-J; YU, Z-M; WU, Y. Preparation of activated carbon from lignin obtained by straw pulping by koh and k<sub>2</sub>co<sub>3</sub> chemical activation. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 46 n. 1-2, p. 79-85. 2012.

KHALIL A H. P. S.; JAWAID, M.; FIROOZIAN<sup>1</sup>, P; RASHID, U; ISLAM, A; AKIL, H MD. Activated Carbon from Various Agricultural Wastes by Chemical Activation with KOH: Preparation and Characterization. **Journal Of Biobased Materials And Bioenergy**, v. 7, p. 1-7, 2013.

KHALILI,N.R.; VYA, J.D.; WEANGKAEW, W.; WESTFALL, S.J.; PARULEKAR, SHERWOOD, S.J., R. Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. **Separation and Purification Technology**, vol 26, p. 295-304. 2002.

KIM, Y, BAE J, PARK, H; SUH, J-K; YOU Y-W. Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics. **Water Research** v. 101, p. 187-194. 2016.

KUMAR, V. K. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 595 - 597. 2007.

LANZA K. M. An Alternative for Textile Wastewater: Treating for reuse often is more cost effective than treating for discharge. Technical Paper r125 EN Aug-07. **General Electric Company**. 2007.

LOZANO-CASTELLO, D; LILLO-RODENAS, M.A; CAZORLA-AMOROS, D; LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. **Carbon**, v. 39, p. 741-749. 2001.

MACIÁ-AGULLÓ, J.A.; MOORE B.C.; CAZORLA-AMORÓS D.; A. LINARES-SOLANO. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. Universidad de Alicante, Apartado. Alicante, Spain: **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1367-1370. 2004.

MACIEL, W.L.S. Estudo do processo de adsorção do corante azul royaldianixcc presente em meio aquoso empregando carvão ativado obtido a partir de um resíduo agroindustrial. (Dissertação). Itapetinga – BA: **UESB**, 66 p. 2012.

MARTINEZ ML, MOIRAGHI L, AGNESE M, GUZMAN C. Making and some properties of activated carbon produced from agricultural industrial residues from Argentina. **The Journal of the Argentine Chemical Society**, v.91, n 4-6. 2003

MIAO, Q; TANG Y.; XU, J.; LIU X.; XIAO, L; CHEN, Q. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n° 3, p. 458-465. 2013.

MIMURA, A. M. S; SALES, J. R. C; PINHEIRO, P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. **Química Nova Na Escola**. v. 32, n. 1, 2010.

MITTAL, A. GAJBE, V. MITTAL, J. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, methyl violet through adsorption over granulated waste materials. **Journal of Hazardous Materials**. v. 2, n. 150, p. 364-375, 2008.

MITTAL, A., MITTAL, J., MALVIYA, A., KAUR, D., GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, p. 463-473, 2010.

MIYATA, T.; ENDO, A.; OHMORI, T.; AKIYA, T.; NAKAINA, M., Avaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method, **Journal of colloid and Interface Science**, v. 262, n.1, p. 116–125, 2003.

MOLETTA, N. R. Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea. Trabalho de conclusão de curso. **Tecnológica Federal Do Paraná: Curitiba**. 2011

MORAIS, W.A. Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada. 107 f. Dissertação. **UFRN: Natal**, 2007.

MUSYOKA, S.M., MITTAL, H., MISHRA, S.B.; NGILA, J.C., Effect of functionalization on the adsorption capacity of cellulose for the removal of methyl violet. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 389-397. 2014.

NAMASIVAYAM, C.; KANCHANA, N. Removal of Congo Red from aqueous solutions by cellulosic waste banana pith, pertanica. **Journal of Science and Technology**. v. 1, p. 32–42. 1993.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D; SELVI, K.; BEGUM, R. A; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. 'Waste' cair Pith – a Potencial Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters. **Biomass & Energy**, v. 21, p. 477 – 483, 2001.

NIEDERSBERG, C. Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo. **Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul** (Dissertação) 65 f. 2012.

OGATA, A. Mathematics of Dispersion With Linear Adsorption Isotherm. IN: Fluid Movement In Earth Materials. Washington, **U.S. Government Print Office.**, 1964.

PEREIRA, G. P. Compostos bioativos e atividades antioxidants em bananas (*Musa sp.*). Dissertação: **Universidade Estadual Paulista**. Araraquara, 63 f. 2012.

PEREIRA, M. A. Cartilha de Costurabilidade, Uso e Conservação de Tecidos para Decoração – ed. 2, Comitê de Tecidos para Decoração da **ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção)**. 2011

PERRICH, JR. Activate carbon adsorption for wastewater treatment. **CRC Press**, Boca Raton, FL, 1981.

PHAN, N. H., RIO, S., FAUR, C., LE COQ, L., LE CLOIREC,P., NGUYEN T. H.. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v. 44, p. 2569–2577. 2006.

QIANG T., ZHANG Z., ZHU W. AND CAO Z., SO<sub>2</sub> and NO selective adsorption properties of coal based activated carbons, **Fuel**, v. 84, p. 461-465. 2005

QIAO W., KORAI Y., MOCHIDA I., HORI Y. AND MAEDA T., Preparation of an activated carbon artifact: oxidative modification of coconut shell-based carbon to improve the strength, **Carbon**, v. 40, p. 351-358. 2002.

RAJU, P. Studies on the removal of heavy metals using sludge based activated carbon as an adsorbent. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10603/27159>>. **Anna University**. 2009.

REIS, M. O.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. Adsorventes de Resíduos do Beneficiamento De Café. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2005.

ROMBALDO, C F.S.; LISBOA, A C.L.; MENDEZ, M. O.A; COUTINHO, A. R. Brazilian natural fiber (jute) as raw material for activated carbon production. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n.4. Disponível em: <[www.scielo.br/aabc](http://www.scielo.br/aabc)>. Acesso em: 10 jun 2016. 2014.

RUTHVEN, D M. Principles of adsorption and adsorption process. United States: **John Wiley & Sons**. 1984.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S; SILVA, F. L. H. Estudo da capacidade de Adsorção de Biomassas para Contaminantes Orgânicos. **Anais do Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás**, 2003.

SARON, C; FELISBERTI, M I. Ação de colorantes na degradação e estabilidade de polímeros.. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000100022](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000100022)>. Acesso em: 01 ago 2016. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 124-126. 2006.

SHAN HO, Y. Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/266866924>>. Acesso em: 20 ago 2016. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, No. 1, 81-86. 2006.

SILVA, J. F.; TARANTO, O. P. Estudo da Modelagem para Retenção de Metais Pesados através de Biosorção. **Livro de Resumos do III Encontro de Adsorção**. Recife, p. 35, 2000.

SILVA, M S.; NAVES, M M V.; OLIVEIRA, R B. de.; LEITE, O de S. M. Composição Química e Valor Protéico do Resíduo de Soja em Relação ao Grão de Soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**: Campinas, v. 26, n.3, p. 571-576. 2006.

SINHA, T.; AHMARUZZAMAN, M.; BHATTACHARJEE A. A simple approach for the synthesis of silver nanoparticles and their application as a catalyst for the photodegradation of methyl violet 6B dye under solar irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 2, p. 2269–2279. 2014.

SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. (Dissertação) **UFSC**, Florianópolis, 1998.

SUDARYANTO, Y., HARTONO S. B., IRAWATY W., HINDARSO H. AND ISMADJI S., High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Biore-source Technology**, v. 97, 734-739. 2006.

SUGUMARAN P, SUSAN VP, RAVICHANDRAN P, SESHADRI S. Production and characterization of activated carbon from banana empty fruit bunch and Delonix regia fruit pod. **Journal of Sustainable Energy and Environment**. v. 3, p.125–132. 2012.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: Potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, v. 4, p. 25-31. 2003.

TIAN G, WANG W, KANG Y, WANG A. Ammonium sulfide-assisted hydrothermal activation of palygorskite for enhanced adsorption of methyl violet. **Journal of Environmental Sciences**, v.41, p. 33 – 43. 2016.

TOALDO, L. T. Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso. Dissertação (Mestrado) – **Universidade de Caxias do Sul**, 71 f. : il. 2015.

TOALDO, L. T.; MARCO, C. DE; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M.; CARLI, L. N. Utilização de microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso. **X Congresso Brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá – São Paulo. 2014.

UNICAMP. Tabela brasileira de composição de alimentos.- 4. ed. rev. e ampl.. -- Campinas: **NEPA- UNICAMP**, 161 p. 2011

VELMURUGAN .P; RATHINA KUMAR.V; DHINAKARAN.G Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. **International Journal Of Environmental Sciences**. v. 1, n. 7. 2011.

VELOSO, LA. Corantes e Pigmentos. Instituto de Tecnologia do Paraná: **Dossiê Técnico**. 2012.

VILAS BOAS, M A; CARNEIRO, A DE C O; VITAL, B R; CARVALHO A M M L; MARTINS, M A. Efeito da temperatura de carbonização e dos resíduos de macaúba na produção de carvão vegetal. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 481-490, set. 2010.

YAHYA M A, AL-QODAH Z., NGAH C.W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235. 2015.

ZAMBOM, M. A.; SANTOS, G. T. DOS; MODESTO, E. C.; ALCALDE, C. R.; GONÇALVES, G. D.; SILVA, D. C. DA.; SILVA, K. T.; FAUSTINO, J. O. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. **Acta Scientiarum Maringá**, v. 23, n. 4, p. 937-943, 2001.

ZHANG T., WALAWENDER W. P., FAN L. T., FAN M., DAUGAARD D; BROWN R. C., Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation, **Chemical Engineering Journal**, v. 105, n. 1–2, p. 53–59. 2004.

ZHENG H, WANG L. Banana Peel Carbon Containing Functional Groups Applied to the Selective Adsorption of Au(III) from Waste Printed Circuit Boards. **Soft Nanoscience Letters**, v. 3 p. 29-36. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4236/sn1.2013.32006>>. Acesso em: 10 jun 2016. 2013.

ZHU, B; TONGXIANG FAN; DI ZHANG. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, n° 1-2, p. 300-308. 2008.

ZOLLINGER, H. Colour Chemistry Synthesis Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, **VCH New York**, p. 92-102, 1991.