

Samara Moro Behling

**PRODUÇÃO DE ADSORVENTE CARBONOSO PREPARADO A
PARTIR DA ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE RESÍDUOS
DE CASCA DE BANANA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle.

Coorientadoras: Prof^a. Dr^a Andressa Regina Vasques Mendonça.

Prof^a. Dr^a. Selene M. de A. Guelli Ulson de Souza.

Florianópolis
2017

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

Behling, Samara

Produção de adsorvente carbonoso preparado a partir da ativação química e física de resíduos de casca de banana / Samara Behling ; orientador, José Alexandre Borges Valle, coorientador, Andressa Regina Vasques MendonçaSS, coorientador, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, 2017.
153 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Casca de Banana. 3. Adsorção. 4. Pirólise. 5. Azul de Metileno. I. Borges Valle, José Alexandre . II. Vasques MendonçaSS, Andressa Regina. III. Guelli Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Samara Moro Behling

**PRODUÇÃO DE ADSORVENTE CARBONOSO PREPARADO A
PARTIR DA ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE RESÍDUOS
DE CASCA DE BANANA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 30 de agosto de 2017.

Prof^ª. Cintia Soares, Dr^ª.
Coordenadora do Curso

Prof. José Alexandre
Borges Valle, Dr.
Orientador
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof^ª. Andressa
Regina Vasques
Mendonça, Dr^ª.
Coorientadora
Universidade Federal
de Santa Catarina

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

Banca Examinadora:

Prof. Cintia Marangoni, Dr^ª.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof^ª. Andréa Cristiane Krause
Bierhalz, Dr^ª.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Este trabalho é dedicado à minha mãe,
meu pai (*in memoriam*), esposo e filha,
que me apoiaram em todos os
momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que deve sempre estar me guiando e iluminando o meu caminho.

Aos meus pais Ildemar (*in memoriam*) e Sândra, pelo amor, carinho e apoio, mesmo passando por momentos difíceis, nunca deixaram que desistisse deste sonho.

Ao meu noivo, Vanderlei, pelo apoio, por ter cuidado da nossa filha, para que eu pudesse me dedicar aos estudos.

Aos meus queridos amigos Simone, Camila e Angelo, foram importantes durante esta caminhada, ajudando a sanar dúvidas decorrentes das análises, e pelos momentos de alegrias que juntos passamos.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por proporcionar a estrutura física que me permitiu realizar esse trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo apoio e suporte fornecidos para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do curso de Engenharia Química e de Alimentos, do centro de Florianópolis, e Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM), do curso de Engenharia Têxtil do centro de Blumenau, pelo fornecimento dos equipamentos e estrutura para desenvolvimento do trabalho.

À Dr^a. Danielle Mass e ao MSc. Jeferson Correia, pelo auxílio no uso do laboratório e paciência para sanar as dúvidas.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pelas análises de MEV.

Ao Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado por ter cedido o Laboratório de Controle de Processos (LCP) para a análise de FTIR. Ao Luiz Fernando Belchior e Daniela Bresolin pela disposição na realização das análises.

À Central Analítica do Instituto de Química e Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília, pela análise termogravimétrica e ensaios de adsorção com N₂.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle por ter me recebido e sempre mostrando o caminho correto a ser seguido, de forma única, admirável e exemplar.

Às Coorientadoras Prof.^a Dr^a. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e Prof.^a Dr^a. Andressa Regina Vasques Mendonça, pela

confiança e pelos conhecimentos transmitidos, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais colegas professores, técnicos administrativos, pesquisadores, alunos da UFSC de Florianópolis e Blumenau, que das mais diversas formas contribuíram para o trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

Você ganha força, coragem e confiança por meio de cada experiência em que você realmente encara o medo de frente.

(Eleanor Roosevelt)

RESUMO

Anualmente, no Brasil, são geradas cerca de 87,6 mil toneladas de resíduo de casca de banana, por isso a necessidade de pesquisar métodos economicamente viáveis e sustentáveis para utilizar este subproduto. A casca de banana é uma biomassa residual, considerada muitas vezes um poluente e, apresenta grande potencial para adsorção de substâncias catiônicas, devido a presença de substâncias como ácido pécico, ácidos orgânicos, lignina e proteínas. Usando-se a casca de banana como adsorvente dois problemas são solucionados, a biomassa residual pode ser retirada do local onde é depositada e os efluentes podem ser tratados por este material. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de adsorção da casca de banana por meio de pirólise, carbonização e ativação. A pirólise e carbonização ocorreram em temperatura de 500 °C e tempo de 120 min e 15 min, respectivamente, a ativação foi realizada utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e K_2CO_3 . As amostras foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), área superficial e volume de poros (BET), Ponto de Carga Zero (PCZ), determinação de grupos funcionais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Potencial Zeta e análises gravimétricas físico-químicas. As amostras foram também submetidas à ensaios de adsorção com corante Azul Metileno. Os resultados indicaram que o processo de ativação é fundamental para aumentar a eficiência de adsorção. O adsorvente que apresentou maior capacidade de adsorção de corante, PAI (Pirolisado e ativado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), possui estrutura porosa, alcançando 320,08 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ de área superficial e características básicas, com $\text{PCZ}=7,25$. Os ensaios de cinéticas indicaram que a maior parte do corante é adsorvida nos primeiros 400 min de adsorção. O ajuste aos modelos cinéticos indica que a etapa limitante do processo para o adsorvente PAI, é a adsorção na superfície. O ajuste aos modelos de equilíbrio de Langmuir indica a formação de monocamada. A adsorção é do tipo física e exotérmica. O adsorvente preparado representa uma boa alternativa de reutilização do resíduo, apresentando capacidade de adsorção máxima de 56,82 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo este valor apenas 16 % inferior ao valor encontrado para o adsorvente Comercial, que foi de 68,02 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Tendo em vista que os resultados de adsorção foram obtidos em pH alcalino, mesmo pH dos efluentes da indústria têxtil, evitando gastos excessivos com reente para correção de pH.

Palavras-chave: Adsorção. Pirólise. Casca de Banana. Azul de Metileno.

ABSTRACT

Annually, in Brazil, about 87,6 thousand tons of banana peel residues are generated, therefore, the need to research economically viable and sustainable methods to use this by-product. The banana peel is a residual biomass, often considered a pollutant and presents great potential for adsorption of cationic substances due to the presence of substances such as pectic acid, small organic acids, lignin and proteins. Using the banana peel as an adsorbent two problems are solved, the residual biomass can be removed from the place where it is deposited and the effluents can be treated by this material. The objective of this work is to evaluate the adsorption potential of the banana peel through pyrolysis, carbonization and activation. Pyrolysis and carbonization occurred at a temperature of 500°C and time of 120 min and 15 min, respectively, activation was performed using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and K_2CO_3 . The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), surface area and pore volume (BET), Zero Points of Charge (ZPC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Zeta power and physical-chemical gravimetric analyzes. The samples were also submitted to adsorption tests with Methylene Blue dye. The results indicated that the activation process is fundamental to increase adsorption efficiency. The adsorbent with better performance, PA1 (pyrolyzed and activated with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), presented porous structure, reaching 320,08 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ of surface area and basic characteristics, with $\text{ZPC} = 7,25$. Kinetic tests indicated that most of the dye is adsorbed in the first 400 min of adsorption. The adjustment to the kinetic models indicates that the process limiting step for the adsorbent PA1 is surface adsorption. Adjustment to the Langmuir equilibrium models indicates monolayer formation. The adsorption is of the physical and exothermic type. The adsorbent prepared represents a good alternative of reuse of the residue, presenting a maximum adsorption capacity of 56,82 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, this value being only 16 % lower than the value found for the Commercial adsorbent, which was 68,02 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Given that the adsorption results are obtained in alkaline pH, even pH of the textile industry effluents, avoiding excessive costs with reagent for pH correction.

Keywords: Adsorption. Pyrolysis. Banana peel. Methylene Blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variedades das bananas mais conhecidas no Brasil.....	34
Figura 2 – Micrografia de MEV com ampliação de 5.000 vezes para: (a) material precursor; (b) amostra somente carbonizada e (c) para amostra ativada e carbonizada.....	59
Figura 3 – Decomposição térmica para o biossorvente casca de banana.	60
Figura 4 – Comportamento térmico das folhas de banana por TGA e DTA.	61
Figura 5 – Micrografia do adsorvente feito a partir da borra de café, ativado com K_2CO_3	62
Figura 6 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos carvões ativados: (a) 2:1; (b) 3:1; (c) 4:1.	63
Figura 7 – Fruto da palmeira com identificação das partes que o compõem (endocarpo, mesocarpo e núcleo).	64
Figura 8 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.	67
Figura 9 – Imagens da casca de banana na forma: (a) <i>in natura</i> ; (b) após a secagem e trituração (material precursor).	70
Figura 10 – Peças que compõem o reator de inox: (a) conector ; (b) tampa; (c) reator.	71
Figura 11 – Desenho esquemático do sistema de pirólise, formado pelo reator de inox inserido na mufla, com condensador, coletor de condensado, borbulhador e trompa de vácuo conectada a uma torneira.	72
Figura 12 – Cadinho utilizado para carbonizar as amostras.	73
Figura 13 – Cinética para o tempo de: (a) 15 minutos; (b) 30 minutos; (c) 45 minutos.....	73
Figura 14 – Análise de microscopia eletrônica de varredura, onde: (a) amostras fixadas em suporte metálico e fita de carbono e cola de prata coloidal; (b) microscópio eletrônico de varredura utilizado.....	75
Figura 15 – Equipamento Stabino, utilizado para determinar o Potencial Zeta.	77
Figura 16 – Estrutura química do corante Azul de Metileno.	79
Figura 17 – Bio-óleo formado : (a) amostra não ativada; (b) na amostra ativada com K_2CO_3	87
Figura 18 – Resultado das amostras pirolisadas em diferentes condições: (a) pirolisada sem ativação; (b) pirolisada e ativada com K_2CO_3 ; (c) pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$	87

Figura 19 – Resultado das amostras carbonizadas em diferentes condições: (a) carbonizada sem ativação; (b) carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; (c) carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$	88
Figura 20 – Curva de TGA referentes ao do material precursor.	92
Figura 21 – Curva de TGA para a amostra pirolisada (PAI) e carbonizada (CAI), ambas ativadas com $Al_2(SO_4)_3$	93
Figura 22 – Curva de TGA para a amostra pirolisada para a amostra pirolisada (PK) e carbonizada (CK), ambas ativadas com K_2CO_3	94
Figura 23 – Curva de TGA para a amostra pirolisada (PS) e carbonizada (CS), ambas sem ativação.	96
Figura 24 – MEV da amostra: (a) material precursor, (b) carbonizada sem ativação (CS), (c) Pirolisada sem ativação (PS)	98
Figura 25 – MEV da amostra: (a) Material precursor, (b) Carbonizada e ativada com K_2CO_3 e (c) Pirolisada e ativada com K_2CO_3	98
Figura 26 – MEV da amostra: (a) Material precursor, (b) Carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$ e (c) Pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$	99
Figura 27 – Distribuição de volume de poros para a amostra pirolisadas e ativadas com $Al_2(SO_4)_3$ (PAI) e para a amostra pirolisada e ativadas com K_2CO_3 (PK).	102
Figura 28 – Análises FTIR para as amostras: a) CAI; b) CS; c) CK; d) MP.	105
Figura 29 – Análises FTIR para as amostras: a) PAI; b) PS; c) PK; d) MP.	105
Figura 30 – Relação entre a concentração final e inicial de corante em ausência de adsorvente, para diferentes valores de pH.	108
Figura 31 – Capacidade de adsorção no equilíbrio para cada adsorvente produzido em temperatura ambiente, pH = 4, 6,5 e 9, 40 mg.L ⁻¹ de corante azul de metileno e 3 g.L ⁻¹ de adsorvente.	110
Figura 32 – Amostras: (a) Carbonizada sem ativação; (b) Pirolisada sem ativação.	111
Figura 33 – Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno (pontos experimentais, e modelo de Pseudo-segunda ordem) para os adsorvente PAI e CAI, em pH 9, 40 mg.L ⁻¹ de corante, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente, a temperatura ambiente (25°C).	115
Figura 34 – Curvas de equilíbrio de adsorção para os adsorventes CAI e PAI, em pH 9, 40 mg.L ⁻¹ de corante Azul de Metileno, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente.	117

Figura 35 – Curvas de equilíbrio de adsorção, para 3g.L ⁻¹ de adsorvente CAI e Carbono 119 , em pH9, 40 mg.L ⁻¹ de corante Azul de Metileno, a 25 °C.	120
Figura 36 – Curvas de equilíbrio de adsorção, para 3g.L ⁻¹ de adsorvente PAI e Carbono 119 , em pH9, 40 mg.L ⁻¹ de corante Azul de Metileno, a 25 °C.	120
Figura 37 – Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno para os adsorvente Pirolisado e ativado com Al ₂ (SO ₄) ₃ em teste de 45 °C e 25 °C, pH 9, 40 mg.L ⁻¹ de corante, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente.....	122
Figura 38 – Curvas de equilíbrio de adsorção, para 3g.L ⁻¹ de adsorvente PAI, em pH9, 40 mg.L ⁻¹ de corante Azul de Metileno, a 25 °C e 45 °C.	123
Figura 39 – Gráfico de potencial Zeta para a amostra PAI.	127
Figura A.1 – Curva de calibração do corante Azul de Metileno.	149
Figura A.2 – Distribuição de volume de poros para as amostras carbonizadas, ativadas com K ₂ CO ₃ e Al ₂ (SO ₄) ₃ e sem ativação.	149
Figura A.3 – Distribuição de volume de poros para pirolisada, sem ativação.	150
Figura A.4 – Gráficos referentes ao ponto de carga zero (PCZ) das amostras PS, PK e PAI.	150
Figura A.5 – Gráficos referentes ao ponto de carga zero (PCZ) das amostras CS, CK e CAI.....	151
Figura A.6 – Gráficos referentes ao ponto de carga zero (PCZ) da amostras Carbono 119, adsorvente Comercial.	151
Figura A.7 – Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno (pontos experimentais, e modelo de Pseudo-primeira ordem) para os adsorvente PAI e CAI, em pH 9, 40 mg.L ⁻¹ de corante, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente, a temperatura ambiente (25°C).....	152
Figura A.8 – Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno para os adsorvente Pirolisado e ativado com Al ₂ (SO ₄) ₃ em teste de 45 °C e 25 °C, pH9, 40 mg.L ⁻¹ de corante, 3 g.L ⁻¹ de adsorvente.....	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de nutrientes em 100 g de amostra de casca de frutas <i>in natura</i>	36
Tabela 2 – Escala de maturação de banana, segundo os aspectos e os teores de amido e açúcar.	37
Tabela 3 – Principais diferenças entre adsorção física e química.	43
Tabela 4 – Capacidade de adsorção de casca de banana como adsorvente para a remoção de diversos poluentes da água.....	52
Tabela 5 – Equipamentos utilizados no decorrer do experimento.....	68
Tabela 6 – Reagentes utilizados no decorrer do experimento.	69
Tabela 7 – Características gerais do corante utilizado nos testes de adsorção.....	69
Tabela 8 – Experimentos de ativação e pirólise.	72
Tabela 9 – Experimentos de ativação carbonização.....	74
Tabela 10 – Resultados dos teores de massa sólida após o processo de ativação, pirólise e carbonização.	85
Tabela 11 – Composição química dos principais compostos presentes na amostra precursora.....	88
Tabela 12 – Teor de umidade (U), cinzas (CZ), material volátil (MV) e carbono fixo (CF) das amostras.....	90
Tabela 13 – Área BET e volume de poros para os adsorventes produzidos.....	100
Tabela 14 – Áreas superficiais de adsorventes apresentados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura.	103
Tabela 15 – Áreas superficiais obtidos por meio da análise de área superficial BET.	104
Tabela 16 – Principais grupos funcionais presentes na casca de banana.	106
Tabela 17 – Relação do ponto de carga zero encontrado para cada amostra.	112
Tabela 18 – Amostras que apresentaram maior percentual de remoção de corante, azul de metileno, no item 4.5.2	113
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem.....	116
Tabela 20 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir, para os adsorventes CAL, PAL e Carbono 119.....	118
Tabela 21 – Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem, para as amostras PAL, em temperatura de 45 °C e 25 °C.	121

Tabela 22 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir, para o adsorvente PAI.....	124
Tabela 23 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante Azul de Metileno com o adsorvente PAI.	125
Tabela 24 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção com corante Azul de Metileno e temperatura de 25°C apresentados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura (E_a , ΔH^0 e ΔG^0 em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS^0 em $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
C	Carbano
CK	Carbonizada e ativada com K_2CO_3
CS	Carbonizada sem ativação
CAI	Carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$
DR	Dubinín–Radushkevich
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
H	Hidrogênio
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LABMAM	Laboratório de Meio Ambiente
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
O	Oxigênio
PCS	Poder calorífico superior
PCI	Poder calorífico inferior
PK	Pirolisada e ativada com K_2CO_3
PS	Pirolisada sem ativação
PAI	Pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Análise Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio X
ZPC	Zero Points of Charge

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e	Concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg.L^{-1})
CZ	Teor de cinzas em base seca (%)
CF	Carbono fixo em base seca (%)
C_0	Concentração inicial de corante (mg.L^{-1})
C	Concentração de corante (mg.L^{-1})
C_i	Concentração inicial (mg.L^{-1})
C_f	Concentração final (mg.L^{-1})
C_{inicial}	Concentração de corante inicial (mg.L^{-1});
C_{final}	Concentração de corante final (mg.L^{-1});
q	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1})
q_e	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1})
q_m	Quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg.g^{-1})
k_2	Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
K_F	Indicador da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich [$(\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$]
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1})
k_0	Fator de frequência;
k	Taxa de adsorção;
K_2	Constante de equilíbrio na temperatura T_2
K_1	Constante de equilíbrio na temperatura T_1
k_1	Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
V_i	Volume da solução inicial (mL)
V_f	Volume da solução final (mL)
V_{meso}	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
V_{micro}	Volume de microporos ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
V_A	Volume de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)
V_m	Volume de adsorvato na monocamada, por unidade de massa de adsorvente ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)
V	Volume de solução (L)
b	Constante de BET relacionada ao calor de adsorção
P	Pressão de equilíbrio (Pa)
S_{BET}	Área superficial calculada pelo modelo BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

N	Número de Avogadro (mol^{-1})
n	Parâmetro empírico da equação de Freundlich
R^2	Coefficiente de determinação
R	Constante universal dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);
R_L	Fator de separação
U	Umidade da amostra em base seca (%)
M	Massa molecular do adsorvato ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
m_{inicial}	Massa inicial (g)
m_{final}	Massa final (g)
m_{cadinho}	Massa do cadinho (g)
MV	Material volátil em base seca (%)
m	Massa de adsorvente (g)
Abs	Absorbância
A	Área ocupada por uma molécula adsorvida (nm^2)
t	Tempo de adsorção (min)
T	Temperatura absoluta (K).
h	Velocidade inicial de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
ΔG^0	Variação da energia livre de Gibbs ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH^0	Variação da entalpia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔS^0	Variação da entropia ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ζ	Potencial Zeta (mV)
ρ	Massa específica do adsorvato ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	29
1.1 OBJETIVOS	31
1.1.1 Objetivo geral.....	31
1.1.2 Objetivos específicos	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 BANANA.....	33
2.2 COMPOSIÇÃO DA CASCA DE BANANA E PONTO DE MATURAÇÃO	35
2.3 CORANTES TÊXTEIS.....	38
2.4 EFLUENTES TÊXTEIS E TIPOS DE TRATAMENTOS.....	40
2.5 RESÍDUOS SÓLIDOS	41
2.6 ADSORÇÃO.....	42
2.6.1 Cinética de adsorção	44
2.6.1.1 Cinética de Pseudo-Primeira ordem.....	44
2.6.1.2 Cinética de Pseudo-Segunda ordem.....	45
2.6.2 Equilíbrio de adsorção.....	46
2.6.2.1 Isoterma de Langmuir.....	46
2.6.2.2 Isoterma de Freundlich.....	47
2.6.2.3 Isoterma de BET.....	48
2.6.3 Parâmetros Termodinâmicos.....	49
2.7 ADSORVATOS	51
2.8 PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES	52
2.8.1 Ativação física.....	53
2.8.1.1 Pirólise.....	53
2.8.1.2 Carbonização.....	54
2.8.2 Ativação química	54
2.9 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	55
2.9.1 Porosidade.....	55
2.9.2 Ponto de carga zero (PCZ)	56
2.9.3 Potencial Zeta (ζ).....	57
2.9.4 Grupos funcionais	57

2.10 CASCA DE BANANA COMO MATERIAL ADSORVENTE...	58
2.10.1 Análise termogravimétrica da casca de banana	60
2.10.2 Estudos com ativador carbonato de potássio (K_2CO_3).....	62
2.10.3 Estudos com ativador sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$).....	63
2.11 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
3 MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	67
3.1.1 Equipamentos	68
3.1.2 Reagentes.....	68
3.2 AMOSTRA PRECURSORA.....	69
3.3 PREPARAÇÃO DE ADSORVENTE CARBONOS.....	70
3.3.1 Ativação química.....	70
3.3.2 Pirólise da amostra.....	71
3.3.3 Carbonização da amostra	72
3.4 CARACTERIZAÇÃO.....	74
3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)	74
3.4.2 Caracterização morfológica	75
3.4.3 Área superficial e volume de poros.	75
3.4.4 Ponto de carga zero (PCZ).....	76
3.4.5 Potencial zeta (ζ).....	76
3.4.6 Análise de grupos funcionais	77
3.4.7 Análises físico-químicas	77
3.4.7.1 Umidade (U%).....	78
3.4.7.2 Sólidos Voláteis (A).....	78
3.4.7.3 Material Volátil (%SV).....	78
3.4.7.4 Cinzas.....	79
3.4.7.5 Carbono Fixo (%CF).....	79
3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	79
3.5.1 Preparo e hidrólise da solução estoque de corante.....	80
3.5.2 Curva de calibração	81
3.5.3 Teste de precipitação de corante	81
3.5.4 Influência do pH	81
3.5.5 Cinética de adsorção	82
3.5.6 Equilíbrio de adsorção	82
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.1 ATIVAÇÃO, CARBONIZAÇÃO E PIRÓLISE.....	85

4.2 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR	88
4.3 ANÁLISE FÍSICO QUÍMICA.....	89
4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	92
4.5 CARACTERIZAÇÃO.....	97
4.5.1 Caracterização morfológica	97
4.5.2 Área superficial e volume de poros.....	99
4.5.3 Análise de grupos funcionais.....	104
4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	108
4.6.1 Teste de precipitação de corante	108
4.6.2 Efeito do tipo de adsorvente e pH de adsorção	109
4.6.3 Ponto de Carga Zero.....	112
4.6.4 Definição das condições para os testes de adsorção.....	113
4.6.5 Cinética de Adsorção	114
4.6.6 Equilíbrio de Adsorção	117
4.6.7 Cinética e Isoterma para o adsorvente PAI em 45°C.....	121
4.6.7.1 Cinética.....	121
4.6.7.2 Isoterma.....	122
4.6.8 Termodinâmica de adsorção	124
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	126
4.7.1 Potencial Zeta.....	126
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	129
5.1 CONCLUSÕES.....	129
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	130
REFERÊNCIAS	133
APÊNDICE A – Figuras	149

1 INTRODUÇÃO

A detecção de poluentes químicos em águas de abastecimento, tem sido cada vez mais frequente, tais como os fármacos, pesticidas, hidrocarbonetos e corantes. Para a indústria têxtil a água é essencial nos processos de tingimento dos tecidos, gerando grande quantidade de corantes que em sua maioria são lançados no ambiente aquático podendo provocar sérios problemas ambientais. Sendo assim, torna-se indispensável o desenvolvimento de tecnologias eficientes para o tratamento destes rejeitos (GONÇALVEZ et al., 2012)

A adsorção tem provado ser um método eficaz para a remoção de vários poluentes encontrados em soluções aquosas e é principalmente caracterizada por ser uma das tecnologias mais econômicas (VIEIRA et al., 2009).

De acordo com Juchen et al. (2013), a utilização de materiais de baixo custo na fabricação do carvão ativado é uma alternativa para a utilização de rejeitos industriais alimentícios, que normalmente são descartados e acabam perdendo seu valor. Um bom exemplo é a casca de banana, onde o uso deste resíduo permitiria a redução da poluição ambiental.

Fogaça (2011) constatou que a casca de banana pode descontaminar água poluída com metais pesados e urânio, pois ela possui moléculas negativas que adsorvem os cátions positivos dos metais.

Dentre os vários estudos existentes utilizando a casca de banana como material precursor para a produção de material adsorvente, destaca-se a pesquisa feita por Milena Boniolo, que utilizou a cascas de banana para remover metais pesados da água. Com a pesquisa ganhou o Prêmio Jovem Cientista 2006 na categoria graduado. Milena constatou que o pó da casca da banana era capaz de retirar 65 % do urânio dissolvido em água, repetindo o procedimento, viu que a percentagem de purificação aumentava a cada experiência (WEBER, 2012).

O Brasil destaca-se como um dos três maiores produtores e consumidores mundiais de banana (SILVA, 2003). De acordo com dados da EMBRAPA (2013), a porcentagem da produção de banana industrializada no Brasil é de 3 %, sendo que a casca da banana corresponde a 40 % do seu peso, há uma geração de subproduto industrial anual de cerca de 87,6 mil toneladas de cascas de banana.

Segundo dados do Jornal Digital Brasil 247 (2015), o Brasil já ocupou o primeiro lugar no ranking de país com maior área de produção de banana. Exporta-se pouco da sua produção, pois o mercado interno é

grande, sendo um dos maiores consumidores da fruta in natura. Para 2015, foi feita uma estimativa de produção de mais de sete milhões de toneladas, sendo que a maior parte se voltou para o abastecimento do mercado interno. A banana é cultivada em todos os estados brasileiros, com expressividade socioeconômica para o país, com geração de 1,3 milhão de empregos.

Dados atuais da CPT (Centro de Produções Técnicas) (2017), revelam que a produção anual de banana no Brasil é de 6,5 milhões de toneladas. A maior parte da produção provém do Nordeste do país, onde é produzido 34 % do volume total nacional, seguido das Regiões Norte (26 %), Sudeste (24 %), Sul (10 %) e Centro-Oeste (6 %), totalizando cerca de 520 mil hectares de área plantada.

Santa Catarina ocupa o terceiro lugar entre os estados produtores de bananas no Brasil, com uma produção anual de 665 mil toneladas, que são cultivadas em 30.427 hectares. A banana catarinense abastece o mercado interno nacional e de exportação para países do Mercosul (CIDASC, 2017).

É de grande importância pesquisar métodos economicamente viáveis e sustentáveis para diminuir os níveis de poluição e contaminação causados pela presença de contaminantes em efluentes líquidos. Porém, apesar de encontrar diversos materiais altamente eficientes no mercado, estes são, na maioria das vezes, caros para a utilização em larga escala. A casca da banana é um resíduo da agroindústria e domiciliar descartado em grande quantidade na natureza. Usando-se a casca de banana para produção de adsorvente, a biomassa residual pode ser retirada do local onde é depositada e os efluentes podem ser tratados, reduzindo o impacto ambiental dos resíduos sólidos e dos efluentes de forma sustentável, e produzindo um adsorvente de menor custo em relação aos existentes (BUGIERECK et al., 2013).

Tendo em vista que nos últimos anos a indústria têxtil catarinense vem enfrentando momentos de instabilidade econômica, conforme dados da FIESC (2014), devido à grande concorrência do exterior, sobretudo em virtude do crescimento produtivo exponencial de países asiáticos, em especial a China que desestabilizou o cenário têxtil e acirrou a competição global. Sendo imprescindível para a sobrevivência das empresas desenvolver estratégias competitivas e diferenciadas baseadas na inovação tecnológica para garantir a sua estabilidade no mercado nacional e internacional.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo é investigar a preparação de adsorvente carbonoso, utilizando como material precursor a farinha de casca de banana, obtida a partir da casca *in natura*, submetida ao processo de ativação química e ativação física, além de verificar a aplicação em processos adsortivos de tratamento de efluentes.

1.1.2 Objetivos específicos

Para o alcance do objetivo geral do trabalho, foram definidos os objetivos específicos elencados a seguir:

- a) Selecionar a variedade de casca de banana, bem como o estado de maturação;
- b) Preparar adsorventes a partir da farinha de casca de banana, utilizando ativação química com carbonato de potássio e sulfato de alumínio, e a ativação física por carbonização e pirólise a vácuo, separadamente;
- c) Caracterizar os adsorventes, por meio de análises físico-químicas, ponto de carga zero, potencial zeta e por meio de procedimentos como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial BET e estudar o comportamento térmico, a partir da Análise Termogravimétrica (TGA);
- d) Para o material precursor realizar análises físico-químicas, elementar, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial BET e estudar o comportamento térmico, a partir da Análise Termogravimétrica (TGA), para fins de comparação com os adsorventes produzidos;
- e) Aplicar os adsorventes produzido em processos adsortivos de tratamento de efluente têxtil sintetizado em laboratório;
- f) Estudar a cinética e equilíbrio de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dedicado a revisão bibliográfica sobre o assunto pesquisado. Inicialmente são apresentadas informações relacionadas ao material precursor, que é a farinha de casca de banana, após são apresentados tópicos relacionados aos corantes têxteis e formas de tratamentos destes corantes. Além disso, é apresentado um tópico referente a política de resíduos sólidos, bem como as propriedades da adsorção, tipos de adsorvatos, características comuns dos adsorventes e técnicas de preparação. A seção é finalizada com alguns tipos de caracterização de adsorventes e também são apresentados trabalhos de produção de adsorventes a partir da casca de banana, e trabalhos utilizando o carbonato de potássio (K_2CO_3) e sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) como agentes ativadores, disponíveis na literatura. Estas informações são importantes para conhecer os trabalhos nesta linha de pesquisa, permitindo assim o desenvolvimento de um estudo diferenciado dos demais existentes.

2.1 BANANA

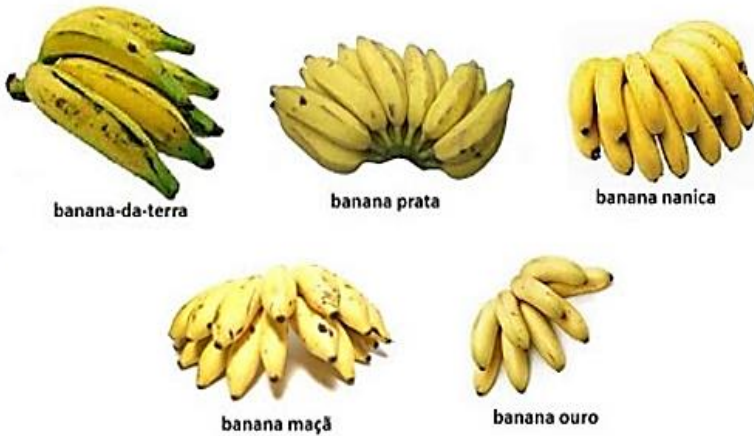
A banana é uma fruta tropical que cresce em regiões quentes do mundo, é originada na Ásia e foi trazida para a América Latina em 1516, e sua produção dá-se o ano inteiro (CEPA, 2004).

De acordo com Sbersi (2008), as variedades de bananas mais comuns no Brasil são:

- a) Banana Nanica: chamada de banana-d'água. Tem casca fina, amarelo-esverdeada mesmo quando madura. É umas das que tem sabor mais adocicado e levemente laxante.
- b) Banana da Terra: é o tipo com mais quantidade de vitaminas A e C. É achatada e quando madura tem casca amarelo-escura.
- c) Banana Ouro: é a menor dos tipos nacionais, tamanho inferior a 10 cm. Possui polpa doce e perfumada. Tem forma cilíndrica e casca fina e amarelada.
- d) Banana Maçã: exala um perfume que lembra maçã. Tem casca amarelado-clara, é fina, pequena e com formato mais arredondado.
- e) Banana Prata: tem vantagem de ser uma das mais duráveis, podendo ser consumida até quatro dias depois de amadurecer. Tem polpa consistente e pouco doce.

Na Figura 1 estão presentes as ilustrações das variedades de bananas mais conhecidas no Brasil.

Figura 1 -Variedades das bananas mais conhecidas no Brasil.



Fonte: Adaptado de Doce Lar (2013).

Cada variedade de banana possui uma região onde o consumo é maior e onde se desenvolve melhor. A Banana Nanica, por exemplo, é a mais comum em todo o Brasil, em especial na região de São Paulo, aonde chega a 70 % da produção e consumo total, bem como no Maranhão, porém é consumida em menor quantidade. A Banana Ouro tem seu cultivo restrito no Brasil, devido a ser susceptível ao ataque da Sigatoka Negra. É mais comum na Região Sudeste, porém no Norte é também consumida. Já a Banana Prata, é plantada e consumida em maior quantidade em Santa Catarina, e na Bahia em menor quantidade. A Banana Maçã tem as maiores plantações na região do Mato Grosso, mas está em processo de extinção devido ao mal do Panamá, e por fim a Banana da Terra é a mais consumida no Norte e Nordeste, em especial Maranhão, Bahia e Pernambuco, sendo rara no Sudoeste (NEGREIROS et al., 2015).

Quanto a produção de banana, dados da CPT (Centro de Produções Técnicas) (2017), revelam que a produção anual de banana no Brasil é de 6,5 milhões de toneladas. A maior parte da produção provém do Nordeste do país, onde é produzido 34 % do volume total nacional, seguido das Regiões Norte (26 %), Sudeste (24 %), Sul (10 %)

e Centro-Oeste (6 %), totalizando cerca de 520 mil hectares de área plantada.

Santa Catarina ocupa o terceiro lugar entre os estados produtores de bananas no Brasil, com uma produção anual de 665 mil toneladas, que são cultivadas em 30.427 hectares. A banana catarinense abastece o mercado interno nacional e de exportação para países do Mercosul (CIDASC, 2017).

A casca de banana possui potencial para ser utilizada como adsorvente, pois de acordo com estudos feitos por Fogaça (2011), constatou que a casca de banana pode descontaminar água poluída com metais pesados e urânio, pois possui moléculas negativas que adsorvem os cátions positivos dos metais.

Dentre os demais estudos existentes, tem-se a utilizações da casca de banana na produção de bioetanol (SCHULZ, 2010) e a extração de óleo por meio das técnicas de extração soxhlet, maceração e extração supercrítica (ESC) com diferentes solventes, para avaliar a atividade antioxidante, teor de fenólicos e a presença de fitoesteróis (ROSSO, 2009).

2.2 COMPOSIÇÃO DA CASCA DE BANANA E PONTO DE MATURAÇÃO

Avaliando alguns fatores importantes na seleção da variedade de banana e grau de maturação, tem-se que a presença de substâncias como ácido pécico, ácidos orgânicos, lignina (fibra insolúvel) e proteínas tornam a casca de banana, um material muito atrativo para a adsorção de substâncias catiônicas (DE JESUS; ROCHA; ALFAYA, 2015).

Bugiereck et al. (2014), observaram que a ligação do agente ativador com os grupos hidroxila da lignina presente na superfície do material adsorvente elaborado a partir da farinha de casca de banana, provocou o afastamento das cadeias e gerou a expansão da estrutura e a redistribuição dos carbonos remanescentes, aumentando o volume de mesoporos. Sendo que os mesoporos favorecem a adsorção em fase líquida, muito úteis para tratamento de efluentes têxteis, segundo Benaddi et al. (2000).

Quanto ao teor de proteínas, pode-se observar na Tabela 1 que a casca de banana é a que apresenta maior teor, cerca de 1,69 g de proteína em 100 g de casca de banana.

Tabela 1 – Teor de nutrientes em 100 g de amostra de casca de frutas *in natura*.

Parâmetros	Abacate	Abacaxi	Banana	Mamão	Maracujá
Lipídeos (g)	11,04	0,55	0,99	0,08	0,01
Proteínas (g)	1,51	1,45	1,69	1,56	0,67
Fibras (g)	6,85	3,89	1,99	1,20	4,33
Carboidratos (g)	2,90	14,95	4,91	5,71	6,78
Cálcio (mg)	123,94	76,44	66,71	55,41	44,51
Sódio (mg)	76,75	62,63	54,27	53,24	43,77
Magnésio (mg)	26,24	26,79	29,96	24,52	27,82
Potássio (mg)	236,7	285,87	300,92	163,52	178,4

Fonte: Adaptado de GONDIM et al. (2005).

Em relação ao grau de maturação, a casca da banana da terra, verde, apresenta em média 1,03 g de proteína e a casca da banana madura, 1,69 g proteínas, ambos os valores são relacionados em 100 g de casca (MEDEIROS et al., 2005), sendo possível verificar que quanto menor o grau de maturação, maior o teor de proteínas presente.

Mello, Moura e Silva (2011), utilizaram a Banana Nanica para estudar a remoção de cromo no solo. A mesma foi escolhida, pois é de natureza fibrosa e irregular, e apresenta à formação de camadas sobrepostas de fibras. Tal morfologia favorece a aderência dos íons metálicos presentes em soluções aquosas. As cascas utilizadas foram tanto maduras quanto verdes, e os autores obtiveram resultados satisfatórios, pois a casca de Banana Nanica se mostrou eficiente na adsorção do Cromo, indiferente do ponto de maturação.

Quanto às cores dos frutos, está diretamente associada com seu estágio de maturação. Após a colheita, a banana passa por 8 estágios de maturação, de verde até chegar numa coloração amarelada. A partir do estágio 5 (amarela com extremidade verde), surgem manchas negras variando de pequenas até grandes. No estágio 1 (verde) a banana caracteriza-se pelo baixo teor de açúcares, alto teor de amido e pela adstringência devida aos componentes fenólicos da polpa, sendo o principal critério para a colheita, aliado à idade do cacho (EMBRAPA, 2008). Haendler (1964) realizou um experimento no qual relacionou a porcentagem de amido e açúcar presentes na polpa de banana, por meio da visualização da coloração de sua casca, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Escala de maturação de banana, segundo os aspectos e os teores de amido e açúcar.

Aspecto da fruta	Amido (%)	Açúcar (%)
Verde	21,5 a 19,5	0,1 a 2,0
Verde com traços amarelos	19,5 a 16,5	2,0 a 5,0
Mais verde que amarela	18,0 a 14,5	3,5 a 7,0
Mais amarela que verde	15,0 a 9,0	6,0 a 12,0
Amarela com extremidade verde	10,5 a 2,5	10,0 a 18,0
Inteiramente amarela	4,0 a 1,0	16,5 a 19,5
Amarela, pequenas manchas pardas	2,5 a 1,0	17,5 a 19,0
Amarela, grandes manchas pardas	1,5 a 1,0	18,5 a 19,0

Fonte: HAENDLER (1964).

Em relação à presença de ácidos pécticos, o processo de amaciamento da polpa de banana está relacionado com a degradação de polissacarídeos pécticos, hemicelulose e do amido. Durante o amadurecimento, há um aumento na solubilização de substâncias pécticas (protopectina, os ácidos pécticos e os ácidos pectínicos) na parede celular e lamela média e, um incremento no teor de pectinas solúveis em água é observado com o decorrer do amaciamento (KOJIMA; SAKURAI; KURAISHI, 1994).

Já quanto aos ácidos orgânicos, a banana caracteriza-se por apresentar uma baixa acidez quando verde que aumenta com o aumento da maturação até atingir o máximo, quando a casca está totalmente amarela, para depois decrescer. A acidez cresce à medida que a velocidade de hidrólise do amido aumenta. O aumento da acidez está ligado ao mecanismo de respiração da banana (BLEINROTH, 1995).

Quanto à lignina, Emaga et al. (2011), avaliaram casca de banana em diferentes estágios de maturação e encontraram teores de lignina de 15 % em cascas de banana maduras.

As cascas de diversas frutas apresentam, em geral, maior quantidade de nutrientes quando comparadas as suas partes comestíveis (GONDIM et al., 2005).

Em estudo feito para a produção de barras de cereais a partir da farinha da casca de Banana Nanica, foi possível observar alto teor de fibras na farinha produzida a partir da casca desta banana (ALMEIDA et al., 2015).

Pereira (2007) avaliou as propriedades do amido resistente, concluindo que o amido resistente nada mais é do que uma fibra dietética total. Estando presente em maior quantidade na banana verde.

Segundo Mota (1997), uma das mudanças bioquímicas mais acentuadas que ocorrem durante o amadurecimento da banana corresponde à hidrólise do amido e acúmulo de açúcares. Cerca de 20-25 % do peso fresco da polpa do fruto verde é amido, que é hidrolisado durante o amadurecimento, restando apenas 1-2 % do fruto. Logo quanto mais maduro, menos amido terá.

Durante o processo de maturação, a banana sofre alterações em seus constituintes como: ácidos, amido, açúcares, ácido ascórbico, umidade, entre outros. Na fruta madura, o pH varia de 4,4 a 4,6 (MATSUURA, 1999), a acidez de 0,22 % a 0,57 % de ácido málico (CHITARRA E CHITARRA, 1990), o teor de amido de 0,9 % até 7 % (MOTA; LAJOLO; CORDENUNSI, 1997), enquanto os sólidos solúveis totais podem atingir teores de até 28 % (MATSUURA, 1999).

De Souza e Neves (2015) relatam que o “amolecimento” do fruto, está ligado à conversão de protopectina em substâncias pécnicas. No estágio verde há predomínio de protopectina na forma de polímeros insolúveis (pectina). No processo de maturação é convertida em substâncias pécnicas solúveis.

Sabe-se que a banana é rica em compostos fenólicos, dentre estes o ácido ascórbico que está no grupo dos ácidos orgânicos (ácido acético, ascórbico, cítrico, graxos e láctico) (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).

Na fase de amadurecimento da banana, tem-se aumento no teor de açúcares simples, aumento de ácidos simples e orgânicos (predominando o ácido málico) e diminuição dos compostos fenólicos, e aumento da acidez, além da liberação de compostos voláteis (SOTO-BALLASTERO, 1992).

Conforme mencionado no início deste item, a presença de substâncias como ácido pécnico, ácidos orgânicos, lignina (fibra insolúvel) e proteínas, na casca de banana, favorece a adsorção de substâncias catiônicas (DE JESUS; ROCHA; ALFAYA, 2015).

Estas substâncias estão presentes na casca de banana em estado inicial de maturação, exceto, os ácidos orgânicos, que estão presentes em maior quantidade na casca de banana com estágio de maturação avançado (casca amarelada).

2.3 CORANTES TÊXTEIS

Um corante é uma substância colorida usada para transmitir cores permanentes a outras substâncias. O uso mais importante é a coloração

de fibras e tecidos têxteis. A remoção de cor das águas residuais é atualmente um grande problema no setor têxtil. (GUARATINI, 2000).

Zollinger (1991) define corantes como compostos de moléculas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Há vários tipos de corantes conhecidos na literatura, os quais são classificados por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra.

São produzidos mais de sete milhões de toneladas de corantes, anualmente, deste total estima-se que 10 a 15 % destes compostos químicos são descartados como efluentes na indústria têxtil. A maioria dos corantes são considerados potencialmente tóxicos, seu lançamento pode apresentar efeitos adversos para organismos aquáticos, mesmo a baixas concentrações os corantes reduzem são altamente visíveis, reduzem a penetração de luz nos corpos d'águas, o que interfere negativamente na fotossíntese (NCIBI; MAHJOUR; SEFFEN, 2007; ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002; SEMERARO et al., 2015).

De acordo com Oliveira (2013), Santa Catarina possui o segundo maior polo têxtil em volume de produção no Brasil, localizado principalmente no vale do Itajaí - Blumenau e Brusque, e nas regiões Norte e Nordeste - Joinville e Jaraguá do Sul.

Há uma grande preocupação regional em resolver os problemas de poluição ambiental, pois o complexo industrial têxtil do Estado de Santa Catarina está localizado principalmente no Vale do Itajaí. Na bacia hidrográfica do rio Itajaí- Açú, encontram-se setenta e cinco indústrias, destas, trinta e seis são têxteis (MEDEIROS, 2011).

De acordo com Trotman (1975), os corantes têxteis são classificados nas seguintes categorias:

a) Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina.

b) Corantes ácidos: são também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas.

c) Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não

existindo uma clara delimitação entre as duas classes. São aplicados em fibras celulósicas, viscosa e polinósica.

d) Mordentes: no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido; mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, proteicas e poliamida.

e) Corantes ao enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolve numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor.

f) Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Esses corantes têm afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra.

g) Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez: naftol e uma base. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscosa e poliamida.

h) Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas).

i) Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamidas.

O grupo de corantes mais interessantes a serem utilizados neste trabalho são os corantes que apresentam caráter catiônico, como os corantes básico, pois a casca de banana possui moléculas negativas, que irão adsorver com maior facilidade esta classe de corantes.

2.4 TIPOS DE TRATAMENTOS E EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria de tingimento de tecidos gera grandes volumes de efluentes, devido ao grande consumo de água. Sua composição é variada devido o beneficiamento de diferentes tipos de tecidos e corantes disponíveis comercialmente. Apresentam como característica uma alta

concentração de matéria orgânica, pH variável, elevada temperatura e turbidez (SANTOS; BOAVENTURA, 2015; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

De acordo com Twardokus (2004), uma das características mais marcantes do efluente têxtil é a cor, que ocorre devido a presença de corantes que não se fixam as fibras durante o processo de tingimento. Uma pequena quantidade de corantes lançada em meio aquático pode causar acentuada mudança na coloração dos rios, mas também pode ser detectado facilmente pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais.

Em relação aos tipos tratamentos existentes para os efluentes têxteis, disponíveis na literatura, tem-se basicamente três grupos: processos físico-químicos (coagulação, adsorção, troca iônica, filtração, etc.), processos de oxidação avançados (UV/O₃, UV/H₂O₂, fenton, ultrassom, eletrofloculação, radiação ionizante, etc.), bem como biológicos (lodo ativado, degradação aeróbica, anaeróbica, biofiltração, etc.) (DE JAGER; SHELDON; EDWARDS, 2014).

O processo de tratamento de efluente que se baseia na adição de coagulantes, tais como, sulfato e cloreto de alumínio, sais de ferro, e polieletrólitos, além de ser caro ainda contribui para a maior poluição ambiental. Devido à baixa biodegradabilidade destes contaminantes, tratamentos biológicos como processo de lodo ativado e contator biológico giratório não são muito eficientes para a remoção destes contaminantes dos efluentes (VASQUES, 2008).

Sendo assim, o tratamento de efluente por processos adsorptivos torna-se viável e economicamente interessante por ser capaz de remover o corante da água com ótima eficiência, mesmo em baixas concentrações (KIM et al., 2015).

2.5 RESÍDUOS SÓLIDOS

A Lei nº 12.305/10, do Ministério do Meio Ambiente, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), é atual e contém instrumentos importantes que permitem o avanço necessário ao País para enfrentar os principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos. Melhorar a geração de resíduos, tendo como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos (aquilo que tem valor econômico e pode ser reciclado ou reaproveitado) e a

destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (aquilo que não pode ser reciclado ou reutilizado).

A ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) define que, pela NBR nº 10.004, os resíduos sólidos são restos de material orgânico ou inorgânico em seus estados sólidos e semissólidos, que resultam de atividade da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola ou de serviço de varrição.

Em relação aos resíduos gerados pela casca de banana, dados da EMBRAPA (2006) mostram que, de cada 100 kg de frutas colhidas em 2006, 46 kg não foram aproveitados. A cultura da banana também gera outros resíduos no campo provenientes da sua industrialização.

Dados levantados em uma empresa de alimentos do município de Garuva, um dos maiores produtores de banana nanica na região nordeste do estado de Santa Catarina, revelam que para cada tonelada de banana industrializada aproximadamente 3 toneladas de pseudocaule, 160 kg de engaços, 480 kg de folhas e 440 kg de cascas são gerados (SOUZA, 2009).

2.6 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa em um sistema sólido-fluido, na qual uma superfície sólida (adsorvente) apresenta uma tendência a acumular moléculas do soluto (ADSORVATO) dissolvidas na fase fluida, devido principalmente ao desequilíbrio de forças superficiais existentes (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Vilar (2016), o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, que pode ter origem nos mais diversos tipos de material, tais quais: madeira, turfa, cascas de coco e de noz, antracite, carvão betuminoso, etc. Dependendo da origem e do tipo de processo de ativação, o carvão ativado pode adquirir características específicas, as quais permitem a escolha do material mais apropriado para uma dada aplicação.

Dependendo do equilíbrio entre a espécie que foi adsorvida e a que ainda permanece em solução é que se avalia o uso de um adsorvente para remoção de compostos presentes em uma corrente líquida. Este equilíbrio geralmente é reversível, a composição do efluente a ser tratado não deve variar muito, pois se o equilíbrio for alterado pela presença de outros compostos, espécies com maior afinidade em relação à superfície podem substituir outras que estavam previamente ligadas por ligações mais fracas (VILAR, 2006).

Na Tabela 3 apresenta as principais diferenças entre adsorção física e química.

Tabela 3 – Principais diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Baixo calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Estritamente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Possível dissociação das espécies adsorvidas
Ocorre apenas a baixas temperaturas	Ocorre em larga faixa de temperatura
Reversível	Pode ser irreversível
Baixa energia de ativação	Alta energia de ativação.
Sem transferência eletrônica	Formação de ligação química

Fonte: Ruthven (1984).

A área superficial está diretamente ligada a efetividade de adsorção, adsorventes podem ser produzidos com área superficial variando entre 100-3000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Entretanto, para a maioria das aplicações práticas a área superficial se encontra na faixa de 300-1200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

O processo de adsorção envolve uma série de resistências à transferência de massa e calor que limitam a taxa de adsorção. Os modelos cinéticos de adsorção avaliam a taxa de captura do adsorvato pelo adsorvente, parâmetro fundamental para controle do tempo de residência de um determinado sistema de adsorção. Permitem estudar os diferentes parâmetros físico-químicos que influenciam na cinética de adsorção, como concentração, temperatura e pH. O controle cinético do sistema é importante para o dimensionamento de plantas de adsorção (HO; MCKAY, 1999; KALAVATHY et al., 2005).

O tratamento matemático do processo de adsorção é realizado por meio das relações chamadas de Isotermas. Relacionam o equilíbrio entre a concentração da fase fluida e das partículas de adsorvente, a uma temperatura constante (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998).

Existem diversos estudos na literatura, que utilizam o processo de adsorção para remoção de corantes têxteis, utilizando resíduos gerados pelas indústrias, dentre eles, destacam-se alguns estudos:

- a) Leal (2014) estudou a regeneração de efluentes da etapa de tingimento por meio do processo de adsorção, utilizando

- adsorvente obtido pela ativação física e química de uma mistura de lodo físico-químico e biológico da indústria têxtil.
- b) Mioranza (2015) avaliou a eficiência do processo de adsorção utilizando dois carvões ativados, um obtido da casca de coco e um carvão betuminoso, na remoção de gasolina sintética em corpos hídricos.
 - c) Cechinel (2013) estudou a remoção do metal pesado chumbo, de efluentes sintéticos por processo de adsorção utilizando carvão ativado de ossos bovinos como adsorvente.
 - d) Correia (2017) preparou, caracterizou e realizou testes de adsorção com adsorvente produzido a partir da pirólise de resíduos de fibras têxteis.

Estas pesquisas foram realizadas no Laboratórios de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa, da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo o estudo abordando neste trabalho, utilizando a farinha de casca de banana como material adsorvente, pioneiro no laboratório.

2.6.1 Cinética de adsorção

Conforme Colpani (2012), na técnica do banho finito, uma massa conhecida do adsorvente (m) é adicionada a certo volume (V) de solução de soluto com uma concentração (C_0) sob agitação durante um certo tempo de contato e a uma dada temperatura. A queda da concentração do adsorvato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido.

O equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorvato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência de massa (CURBELO, 2006).

Na literatura constam diversos modelos para explicar a cinética de adsorção, os quais avaliam o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Entre vários destacam-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

2.6.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

Foi proposta por Lagergren em 1898, está representada na Equação (1) e linearizada na Equação (2).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

Onde,

- k_1 constante da velocidade de adsorção pseudo-primeira ordem (min^{-1});
 q_e quantidade adsorvida de soluto por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
 q_t quantidade adsorvida de soluto por grama de adsorvente no tempo ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
 t tempo de adsorção (min).

Os valores de k_1 e q_e podem ser determinados por meio do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

2.6.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo é a adsorção no sólido, envolvendo atrações eletrostáticas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO; MCKAY, 1998). O modelo é representado pela Equação (3). De forma a melhor estudar os efeitos iniciais da cinética de adsorção, é importante calcular a velocidade de adsorção, definida conforme a Equação (4).

$$q = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (3)$$

$$h = \left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} = k_2 \cdot q_e^2 \quad (4)$$

Onde,

- k_2 constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);
 h velocidade inicial de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);
 q_e quantidade adsorvida por grama de adsorvente no

equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);
t tempo de adsorção (min).

2.6.2 Equilíbrio de adsorção

A isoterma de adsorção é uma relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e das partículas de adsorvente, a uma temperatura constante (COLPANI, 2012).

As formas de isotermas mais comuns são:

- a) As isotermas lineares: passa pela origem dos eixos coordenados e sua quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvente no fluido;
- b) As isotermas com a forma convexa: são do tipo favoráveis, nestes casos altas taxas de remoção de componentes da fase fluida são encontradas mesmo a baixas concentração de adsorvente;
- c) As isotermas de forma côncava: são características de processos com baixa eficiência. Um caso extremo de isoterma extremamente favorável é a adsorção irreversível, neste caso a quantidade adsorvida é praticamente independente da concentração de adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998).

Na literatura científica são encontrados vários tipos de modelos matemáticos que descrevem os fenômenos de adsorção. Os modelos de Freundlich, Langmuir e BET são modelos clássicos, amplamente conhecidos e utilizados.

2.6.2.1 Isoterma de Langmuir

Em 1916, Langmuir propôs um método onde assume-se que a adsorção ocorre em monocamada, onde a energia de adsorção é distribuída homogeneamente e a distribuição de moléculas adsorvidas ocorre de maneira uniforme. A Isoterma de Langmuir parte da hipótese de que todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos, cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula, a energia de adsorção de cada sítio é igual e quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas não há interações entre estas.

A isoterma de Langmuir pode ser deduzida matematicamente pela termodinâmica estatística. A isoterma, aplicada à adsorção de líquidos tem a seguinte forma geral:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (5)$$

Linearizando a Equação (5), tem-se:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \times \frac{1}{C_{eq}} \quad (6)$$

Onde,

- q_{eq} quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);
- q_{max} quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio ($mg.g^{-1}$);
- C_{eq} concentração de equilíbrio do soluto em solução ($mg.L^{-1}$);
- K_L constante de equilíbrio de Langmuir ($L.mg^{-1}$).

Os dois parâmetros (K_L e q_{max}) refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da biossorção.

Bugiereck et al. (2013), em seu trabalho sobre a utilização da casca de banana como adsorvente, encontraram valores de q_{max} igual a 10,288 mg/g para a amostra carbonizada e 185,185 $mg.g^{-1}$ para a amostra ativada com ácido fosfórico.

No estudo realizado por De Jesus, Rocha, Alfaya (2015) utilizando a farinha de casca de banana na remoção de corantes têxteis, encontraram o valor de q_{max} igual a 55,865 $mg.g^{-1}$.

2.6.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich estabelece uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. A equação empírica proposta considera a sorção em superfícies heterogêneas ou superfícies com sítios de afinidades variadas, quando assume-se que os sítios com ligação mais forte são ocupados primeiro e que a de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação do sítio, ou seja, quando ocorre a existência de multicamadas (COLPANI, 2012).

A Equação (7) representa a Isoterma de Freundlich:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (7)$$

E pode ser descrita na forma linear pela Equação (8), aplicando a propriedade logarítmica nos dois termos da equação:

$$\text{Log } q_{\text{eq}} = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} \quad (8)$$

Onde,

- q_{eq} quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);
 C_{eq} concentração de equilíbrio do soluto em solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
 K_F indicador da capacidade de adsorção do modelo de freundlich $[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})]^{1/n}$;
 n parâmetro empírico da equação de Freundlich (adimensional).

Bugiereck et al. (2013), em seu trabalho sobre a utilização da casca de banana como adsorvente, encontraram valores de K_F de $4,85 \cdot 10^{-7} [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})]^{1/n}$ para a amostra carbonizada e $107,168 [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})]^{1/n}$ para a amostra ativada com ácido fosfórico.

2.6.2.3 Isoterma de BET

Brunauer, Emmett e Teller (1938) desenvolveram um modelo baseado no conceito de adsorção em multicamadas. O modelo apresenta uma teoria similar à isoterma de Langmuir, em que a molécula adsorvida não se move ao longo da superfície e não exerce força lateral em moléculas adjacentes na mesma camada. De acordo com Ruthven (1984), a primeira camada adsorção ocorre na superfície do sólido, cada molécula adsorvida funciona como um sítio ativo para a camada sequencial. A isoterma de BET é apresentada na Equação (9).

$$\frac{V_A}{V_m} = \frac{b \cdot (P/P_S)}{[1 - (P/P_S)][1 - (P/P_S) + b(P/P_S)]} \quad (9)$$

Onde,

- V_A volume de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente

	$(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$;
V_m	volume de adsorvato na monocamada, por unidade de massa de adsorvente $(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$;
b	constante de BET relacionada ao calor de adsorção (adimensional);
P	pressão de equilíbrio (Pa);
P_s	pressão de vapor saturado (Pa).

A partir conhecimento do volume de ADSORVATO na monocamada, pode ser calculada a área superficial utilizando a Equação (10) (COULSON; RICHARDSON, 2002).

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot \rho \cdot N \cdot A / M \quad (10)$$

Onde,

S_{BET}	área superficial calculada pelo modelo BET $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
ρ	massa específica do adsorvato $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$;
N	número de Avogadro (mol^{-1}) ;
V_m	volume de adsorvato na monocamada, por unidade de massa de adsorvente $(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$;
A	área ocupada por uma molécula adsorvida (nm^2) ;
M	massa molecular do adsorvato $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$.

De acordo com Rouquerol et al. (1999), a área ocupada por uma molécula adsorvida é um parâmetro dependente do adsorvato utilizado e das características do adsorvente. Este parâmetro é variável para cada superfície adsorvida.

2.6.3 Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos são importantes para melhor avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Por meio dos dados de equilíbrios de adsorção é possível estimar os seguintes parâmetros: variação da entalpia (ΔH^0) , variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) e variação da entropia (ΔS^0) .

A variação da entalpia pode ser calculada experimentalmente com o auxílio da Equação de Van't Hoff, na sua forma integrada entre duas temperaturas T_2 e T_1 , conforme Equação (11) (RUTHVEN, 1984; VILAR, 2006).

$$\Delta H^0 = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left[\frac{K_2}{K_1} \right] \quad (11)$$

Onde,

K_2 constante de equilíbrio na temperatura T_2 ;

K_1 constante de equilíbrio na temperatura T_1 .

Se a adsorção for endotérmica, ΔH^0 é positivo e a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura. O inverso ocorre para processos exotérmicos, ΔH^0 é negativo e a constante de equilíbrio diminui com a temperatura. Isso ocorre pois a variação de entalpia está relacionada com o calor de adsorção e com o equilíbrio do sistema (RUTHVEN, 1984; VILAR, 2006).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) indica a espontaneidade do processo, dependendo do sinal da variação de ΔG^0 . Se $\Delta G^0 < 0$, o processo de adsorção é favorável e espontâneo, entretanto se o $\Delta G^0 > 0$ significa que o processo não é favorável ou espontâneo. De acordo com Atkins (1999), o valor da energia livre de Gibbs pode identificar se o processo de adsorção é químico ou físico. Valores de ΔG^0 maiores que 20 kJ indicam adsorção química. Já valores inferiores indicam que o processo de adsorção corresponde a uma adsorção física. ΔG^0 pode ser relacionado com a constante de adsorção de Langmuir (K_L) utilizando a Equação (12) (KALAVATHY et al., 2005). K_L deve ser adimensionalizado antes de ser calculada a ΔG^0 , para isto Milonjic (2007) sugere multiplicar a constante pela massa específica da solução.

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_L) \quad (12)$$

Com o conhecimento dos parâmetros citados anteriormente, pode ser calculada a variação da entropia (ΔS^0), por meio da Equação (13). ΔS^0 negativo indica um mecanismo de associação, neste caso a adsorção tende a formação de um complexo entre adsorvente e adsorvato. Valores negativos também podem indicar que não houve modificações significativas na estrutura do adsorvente. Valores positivos de ΔS^0 indicam que o processo de adsorção envolve algum mecanismo de

dissociação, nestes casos a adsorção tende a ser favorável a baixas temperaturas (SAHA; CHOWDHURY, 2011).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (13)$$

2.7 ADSORVATOS

O adsorvato é a substância química adsorvida no processo de adsorção, por meio do seu acúmulo na superfície do adsorvente.

Zanarotto (2008) avaliou os adsorventes naturais no tratamento de efluentes contendo o corante vermelho congo. Dentre os adsorventes naturais estudados, estava à casca de banana, a qual apresentou as porcentagens de retenção de Vermelho Congo satisfatória (98 %) mostrando-se bastante promissora para o tratamento de efluentes têxteis contendo o referido corante. Sendo viável economicamente, pois apresenta baixo custo e grande abundância.

Bugiereck et al. (2013), realizaram os estudos de adsorção utilizando como corante o azul de metileno, para avaliar a partir da casca de banana a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração na fase fluida sob temperatura constante, obtendo resultados efetivos para a avaliação da capacidade adsorviva do carvão de casca de banana.

De acordo com Cardoso (2010), o corante Azul de Metileno apresenta ampla aplicação, é comumente utilizado como indicador químico, como corante bacteriológico, é aplicável na coloração de papéis, tintura temporária de cabelo e tingimento de algodões e lãs. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas.

Tendo em vista o estudo realizado por Fogaça (2011), mencionado anteriormente, o qual constatou que a casca de banana possui moléculas com cargas negativas que adsorvem os cátions positivos, e que o corante azul de metileno apresenta carácter catiônico, este corante é considerado adequado para ser utilizado nos testes de adsorção do material adsorvente produzido a partir dos resíduos da casca de banana.

Bhatnagar e Sillanpää (2010), no estudo referente à utilização de resíduos agroindustriais e municipais como potencial adsorvente para o tratamento de água constataram de acordo com a Tabela 4, que para as

cascas de banana, a capacidade de adsorção diminuiu na seguinte ordem: alaranjado de metila > azul de metileno > rodamina B > vermelho congo > violeta de metilo > amido black 10B.

Tabela 4 – Capacidade de adsorção de casca de banana como adsorvente para a remoção de diversos poluentes da água.

ADSORVATO	Capacidade de adsorção (mg/g)
Cd (III)	35,52
Cr (VI)	131,56
Compostos Fenólicos	689
Metil Laranja	17,2
Azul de metileno	15,9
Rodamina B	13,2
Vermelho Congo	11,2
Violeta de Metilo	7,9
Amido preto 10B	7,9

Fonte: Adaptado de BHATNAGAR E SILLANPÄÄ (2010).

2.8 PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES

Qualquer material com alto teor de carbono, seja de origem animal, vegetal ou mineral, pode ser transformado em adsorvente. (NAHIL; WILLIAMS, 2010). De acordo com Bansal, Donnet e Stoeckli (1988), carvões ativados são conhecidos como adsorventes muito eficazes, devido à sua porosidade altamente desenvolvida e elevada área superficial (que podem atingir $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção do carvão ativado, os poros destes materiais devem ser desenvolvidos durante a sua preparação, por meio da aplicação adequada de tratamentos físicos ou químicos (MORENO-CASTILLA, 2004).

De acordo com Rodríguez-Reinoso (1997) a ativação física é normalmente realizada por carbonização seguida por ativação com vapor ou CO_2 . Durante a carbonização, o material é pirolisado para remover elementos que não são carbono, em seguida, a ativação ocorre em temperaturas que variam de $700 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dias et al. (2007) afirmam que a ativação química é um método no qual são utilizados agentes químicos para a preparação do carvão ativado. Existem diferentes agentes de ativação química que podem ser utilizados nesse processo.

2.8.1 Ativação física

Nos subitens a seguir são apresentados os métodos de ativação física, que se dividem em pirólise e carbonização.

2.8.1.1 Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica de hidrocarbonetos na ausência de oxigênio, processo que requer uma fonte externa de calor para aquecer a matéria, podendo fazer a temperatura variar de 300 °C a mais de 1000 °C. O processo de pirólise pode ser dividido em três categorias quanto aos parâmetros de operação, como tempo de residência dos resíduos e a temperatura a qual ele é submetido (CONTI, 2009):

- a) Pirólise Lenta - Processo a temperaturas superiores a 400 °C e longos períodos de residência (40 min – 1 hora) em que a proporção dos produtos obtidos normalmente é 30 % líquidos, 35 % carbonáceos e 35 % gases;
- b) Pirólise Rápida - Processo a temperatura entre 400 °C e 600 °C e períodos de residência curtos ($t < 2$ seg) em que a proporção dos produtos obtidos normalmente é de 75 % líquidos, 12 % carbonáceos e 13 % gases;
- c) Flash Pirólise - Processo a temperaturas superiores a 800 °C e períodos de residência curtos ($t \sim 1$ seg). A proporção dos produtos obtidos normalmente é de 5 % líquidos, 10 % carbonáceos e 85 % gases.

Quando se trata da reação de pirólise, o estudo da cinética é um fator determinante para a definição dos parâmetros, como a energia de ativação (E_a) e fator pré exponencial (A), bem como para determinação do mecanismo da reação. As análises térmicas (TGA/DTG) são amplamente utilizadas para a obtenção destes parâmetros. Sendo que a “ E_a ” é essencialmente sensível à temperatura de reação, enquanto o fator “ A ” está relacionado com a estrutura do material (ELLA; YUAN; MAYS, 2005).

Durante a pirólise são formados produtos como finos de carvão, gases, e os voláteis (extrato ácido e bio-óleo), os quais possuem alto poder calorífico e têm tido várias aplicações, tanto na indústria química quanto na geração de energia (SANTOS, 2011).

2.8.1.2 Carbonização

O processo de carbonização é a degradação térmica da biomassa, geralmente entre as temperaturas de 350 °C e 600 °C, embora possa ser realizado considerando-se temperaturas superiores (DEMIRBAS, 2009). O carvão vegetal é o produto da carbonização, resíduo sólido, poroso, de fácil combustão, capaz de gerar calor, remanescente após a decomposição térmica da madeira (REZENDE, 2009).

Para Oliveira, Gomes, Almeida (1982), Meira (2002) e Vale, Dias, Santana (2010) a temperatura de carbonização é um fator muito importante, pois influi no peso do metro cúbico e no teor de carbono fixo do carvão obtido. Altas temperaturas de carbonização produzirão carvão com muito carbono fixo, mas tão frágil e miúdo que será inadequado para determinados usos.

Segundo Mota (2013), um dos principais aspectos para aceitação do carvão vegetal no mercado é a sua qualidade. Diversos são os fatores que influenciam na qualidade do carvão vegetal, mas de forma geral a qualidade depende da espécie da madeira, tamanho das peças de madeira que serviram como matéria-prima e o método de carbonização.

Os parâmetros avaliados no processo de carbonização são em geral, tempo de ignição, temperatura média, taxa de aquecimento, rendimento gravimétrico, umidade do carvão e cinzas. O elevado teor de umidade, diminui a taxa de aquecimento, a temperatura máxima média é inconstante devido ao excesso de vapor de água liberado e conseqüentemente aumenta o tempo de ignição e de carbonização (ARRUDA et al., 2011).

2.8.2 Ativação química

O termo ativação química é usado para o tratamento da amostra com algum agente químico, podendo ser realizado antes ou depois do processo de pirólise. O agente ativador impregnado na partícula inibe a contração do material com o aumento da temperatura, o que proporciona uma melhor distribuição do volume dos poros. Os agentes ativadores mais usados são ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), carbonato de potássio (K_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxio de potássio (KOH) (LILLO-RÓDENAS et al., 2001; LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010).

A ativação química oferece várias vantagens, entre as quais a possibilidade de realização do processo de pirólise e ativação em uma

única etapa, baixa temperatura e tempo de ativação, alto rendimento do material carbonizado e estrutura porosa controlada. Porém apresenta também algumas desvantagens, como a necessidade de uma etapa de lavagem, para prover a remoção de impurezas presente no agente ativador, esta demorada devido ao número de lavagens necessárias (LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010).

Deng, Yang, Tang (2010) realizaram um estudo relacionado a produção de carvão ativado com carbonato de potássio (K_2CO_3), e constataram que os sais de metais alcalinos funcionam como catalisadores da matriz carbonácea, durante o processo de gaseificação sob atmosfera inerte. No mecanismo de ativação com K_2CO_3 , o mesmo foi reduzido em átomos de carbonos para formar K, K_2 , CO e CO_2 , ao atingir 800 °C (temperatura de ativação) o potássio se difundiu para a camada de carbono, aumentando a formação de poros. Foi concluído que ao utilizar o K_2CO_3 como agente ativador um número maior de mesoporos foram formados. Mangueira (2014) estudou a produção do carvão ativado a partir do endocarpo do coco Baía, onde utilizou em um de seus testes o Sulfato de Alumínio. Este agente ativador é considerado novo nos processos de ativação, porém é viável a utilização, pois o efluente em que se aplicou o carvão ativado com sulfato de alumínio apresentou-se com bons resultados.

Em mais um estudo, o autor avalia a ativação de carvão com Sulfato de Alumínio, e conclui que o carvão produzido possui alto potencial no processo de remoção de poluente aquoso podendo ter sua aplicabilidade em ações ambientais. Obtendo como resultado uma área superficial razoável, tal fator pode estar atrelado ao processo de remoção do poluente orgânico, em que o percentual de remoção pode chegar a 83 % (COSTA; MANGUEIRA; BEZERRA; FERREIRA; SILVA, 2014).

2.9 CARACTERÍSTICAS DOS ADSORVENTES

Nesta seção são descritas algumas propriedades importantes que serão úteis na avaliação da eficiência dos adsorventes, nos processos de adsorção. No presente trabalho será discutido sobre a porosidade, potencial zeta, ponto de carga zero e os grupos funcionais.

2.9.1 Porosidade

A estrutura e o tamanho do poro são propriedades de extrema importância no processo de adsorção. É nos poros que se encontram os

sítios ativos responsáveis pelo processo. As propriedades dos adsorventes estão relacionadas com a morfologia e estrutura química dos poros (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; ROUQUEROL et al., 1999, 1994).

As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa relacionada a forma (utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos; se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte) e à dimensão dos poros (CLAUDINO, 2003).

De acordo com classificação da IUPAC, os tipos de poros se dividem em:

- a) Microporo: com diâmetro médio entre $0 \text{ m} < 2 \text{ nm}$. Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns;
- b) Mesoporo: com diâmetro entre $2 \text{ nm} < 50 \text{ nm}$. São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos;
- c) Macroporo: com diâmetro entre $0 \text{ m} > 50 \text{ nm}$. São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

2.9.2 Ponto de carga zero (PCZ)

O pH de carga zero é um parâmetro crítico para a determinação quantitativa da carga elétrica (positiva ou negativa) na superfície do carvão, onde a variedade de grupos funcionais presentes determina qual a sua magnitude. O ponto de carga zero pode ser definido como o pH em que a carga superficial do material é equivalente, logo, possui carga positiva e negativa em igual valor. Se o pH de equilíbrio de uma solução que entrou em contato com o adsorvente for menor que o pH(pcz), a carga de superfície do carvão é majoritariamente positiva, enquanto se esse pH for maior que o pH(pcz), a carga de superfície é negativa (AL-DEGS et al., 2000).

2.9.3 Potencial Zeta (ζ)

A magnitude do potencial zeta (ζ) informa a estabilidade de um sistema coloidal. Um sistema coloidal é formado quando um dos três estados da matéria, gás, líquido ou sólido, está finamente disperso em um dos outros estados. Se todas as partículas em suspensão possuem um grande ζ , positivo ou negativo, estas vão ter a tendência de repelirem umas das outras e não terão a tendência de flocular. E se as partículas possuírem valores de um potencial zeta baixos, não existirá nenhuma força para prevenir as partículas de se aglomerarem e flocularem (DELGADO, 2003).

A linha geral que divide uma suspensão estável e instável é geralmente tida como o limite entre + 30 mV ou - 30 mV. Ou seja, partículas com ζ mais positivo que + 30 mV ou mais negativo que -30 mV são normalmente consideradas estáveis (ZETASIZER, 2007) .

De acordo com Dinger (2006), cada espécie de partícula tem um único ponto isoelétrico, IEP, que é definido como o pH no qual a partícula em suspensão tem carga eletrostática superficial igual a zero. Embora cada partícula tenha um único IEP, todas as partículas se comportam similarmente em valores de pH acima e abaixo do seu próprio IEP. Em pHs menores que o IEP da partícula, esta carregará uma carga eletrostática positiva. Em pHs maiores que o IEP, a partícula carregará uma carga eletrostática negativa.

2.9.4 Análise de grupos funcionais

O conteúdos dos heteroátomos (átomos diferentes do carbono), influencia na química superficial de um adsorvente entre eles é comum o hidrogênio, oxigênio nitrogênio e o enxofre. Estes elementos são importantes para as características do adsorvente, mas a maior influência é atribuída a presença de oxigênio, principalmente quando ligados nas extremidades do adsorvente, pois determinam a carga da superfície, a densidade eletrônica, o comportamento de adsorção e caráter hidrofóbico (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Compostos como enxofre e nitrogênio ligados na superfície geralmente são de origem do próprio material. O oxigênio, inclusive, pode ser ligado durante o processo de síntese do adsorvente. O oxigênio é quimissorvido no aquecimento do material carbonoso ou em contato com utilização de reagentes oxidantes. Os óxidos formados nas reações apresentam efeito pronunciado nas propriedades superficiais do carvão ativado. O oxigênio pode estar ligado na forma de vários grupos

funcionais, os quais são similares àqueles conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002).

De acordo com Silverstein, Webster e Kiemle (2005), a análise de grupos funcionais pode ser realizada a partir de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). É uma técnica qualitativa e quantitativa para análise de grupos funcionais baseada na medição da energia absorvida para a vibração das ligações químicas presentes no material. Cada ligação química gera bandas características em diferentes frequências, o que torna o método muito útil para análise dos diferentes grupos funcionais.

De acordo com Smith (1979), esta técnica pode ser usada para identificação e caracterização de compostos orgânicos, inorgânicos e poliméricos.

O objetivo dos espectros de absorção é medir quão bem uma amostra consegue absorver radiação a um determinado comprimento de onda. A forma mais simplista de se medir é por meio da técnica de espectroscopia dispersiva: a amostra é sujeita a um feixe de luz monocromático, a absorção é medida e de seguida a análise é repetida para um outro comprimento de onda (RODRIGUES, 2014).

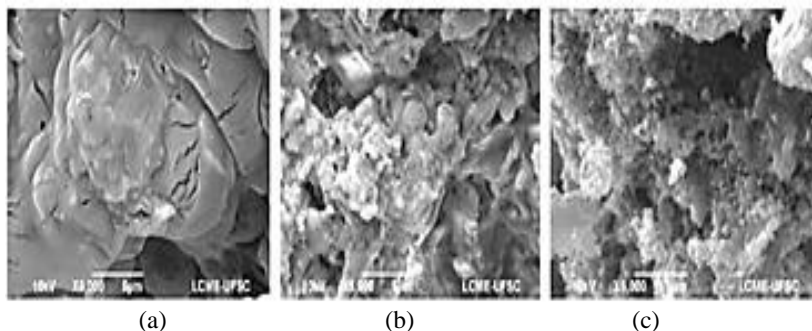
2.10 CASCA DE BANANA COMO MATERIAL ADSORVENTE

Neste subitem serão abordados estudos referentes a utilização da casca de banana como adsorvente, e sua eficiente na remoção de poluentes, bem como estudos referentes aos agentes ativadores carbonato de potássio e sulfato de alumínio.

Boniolo (2008) estudou a Bissorção de Urânio nas cascas de banana, observando por meio da espectroscopia de infravermelho, a presença dos grupos carbonila e hidroxila na casca de banana, possíveis sítios de adsorção dos íons de urânio de soluções nítricas. Na micrografia eletrônica de varredura, observou-se que as cascas de banana formam camadas sobrepostas de fibras que favorecem o ancoramento de metais em sua superfície.

Bugiereck et al. (2013) avaliaram a capacidade adsortiva de carvão ativado quimicamente a partir de casca de banana. A ativação foi realizada com ácido fosfórico, após elaboração das amostras foi realizada análise morfológica, por meio de microscopia eletrônica de varredura, para caracterizar o adsorvente produzido.

Figura 2 – Micrografia de MEV com ampliação de 5.000 vezes para: (a) material precursor; (b) amostra somente carbonizada e (c) para amostra ativada e carbonizada.



Fonte: BUGIERECK, et al. (2013).

Analisando a Figura 2 os autores observaram que os materiais antes da ativação possuem uma superfície lisa, praticamente sem a percepção de poros, mesmo em ampliações de 5.000 vezes. Em relação ao processo de ativação, é observado um aumento da densidade dos poros, quando comparado à matéria-prima, o tratamento ácido gerou poros menores e bem distribuídos por toda a superfície do carvão. O aumento da densidade de poros ocorre devido à agressividade do ácido fosfórico e também pela ação deste que atua como um catalisador para promover a ruptura de ligações aril-éter, formando ésteres fosfóricos pela ligação do agente ativador com os grupos hidroxila da lignina na superfície do material precursor do carvão ativado.

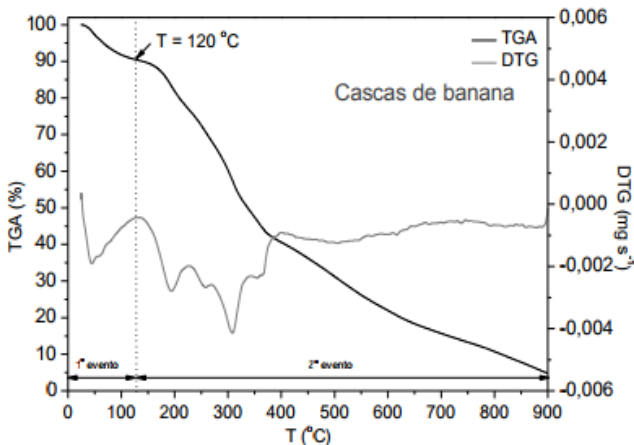
Memon et al. (2009) utilizou a casca de banana na remoção seletiva de Cr (IV) em efluentes industriais. A casca de banana foi seca, triturada e peneirada em 120 mesh. A casca de banana foi então lavada completamente com água desionizada, removendo-se fisicamente a contaminação, após seca em estufa a 100 °C por 8 horas. O autor estudou parâmetros como pH, tempo de contato, concentração inicial de íons metálicos e temperatura. Para este caso a melhor adsorção foi a pH 2. Concluiu que é um adsorvente de baixo custo, rápida obtenção e alta capacidade de adsorção. A análise de espectroscopia de Raio X (EDS) revelou a presença de Cr na casca de banana, confirmando a eficiência do adsorvente em questão.

2.10.1 Análise termogravimétrica da casca de banana

Boniolo (2016) avaliou o potencial da casca de banana para a remoção de urânio em águas de drenagem ácida de minas, e utilizou a análise termogravimétrica para caracterizar a casca de banana.

Na Figura 3 é apresentada a curva de decomposição térmica para a casca de banana.

Figura 3 - Decomposição térmica para o biossorvente casca de banana.



Fonte: Boniolo (2016).

Por meio da linha referente a TGA, observou-se que até a temperatura de 120 °C houve perda de umidade; no intervalo de 200 °C a 400 °C teve início a degradação dos voláteis; a hemicelulose é a que pirolisa primeiro, seguida da celulose com perda de massa entre 300 °C e 400 °C; já a lignina pode persistir até 700 °C (RAZERA, 2006).

A linha representada na cor cinza, é referente a curva de DTG, a qual permitiu a identificação com maior precisão da temperatura na qual ocorreu a decomposição dos constituintes da amostra. Houve um decréscimo de massa de $0,004 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ a aproximadamente 300 °C.

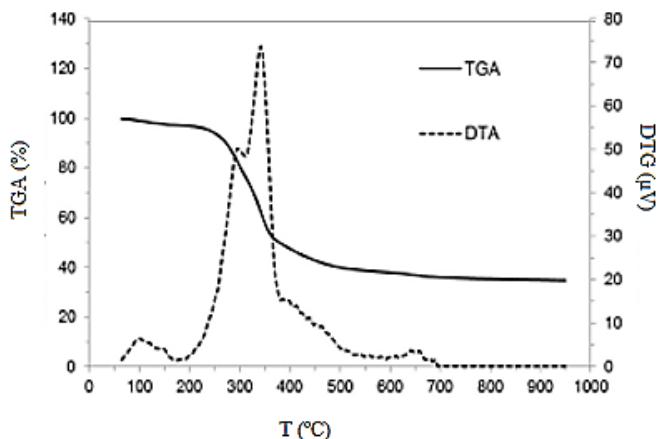
Martins et al. (2015) reaproveitou os resíduos agroindustriais de casca de banana para tratamento de efluentes e, ao realizar a caracterização termogravimétrica observou a ocorrência de três eventos principais. O primeiro evento corresponde à perda de massa referente à perda da água absorvida do biomaterial no intervalo de temperatura de 0 a 170 °C. No segundo evento ocorre a degradação da hemicelulose e celulose, termicamente menos estáveis que a lignina, no intervalo de temperatura

de 170 °C a 350 °C. O terceiro evento corresponde a perda de massa com temperatura superior a 350°C, havendo a quebra das ligações C-O e C-C, liberando CO e CO₂. Acima de 400 °C há a formação de uma camada de grafite (SOUSA et al, 2006).

Os eventos térmicos ligados às perdas de massa indicadas pelas curvas TG/DTG apresentaram um evento endotérmico entre 25 °C e 50 °C, onde começa a haver a libertação de água de umidade. A partir de 50 °C observaram-se eventos caracteristicamente exotérmicos, onde ocorre a perda de toda a água do biomaterial além do início da decomposição térmica do material que se complementa a partir de 400 °C (MARTINS et al., 2015).

Sellin et al. (2016) estudaram a pirólise das folhas de bananeira e também utilizou como um dos métodos de caracterização a análise termogravimétrica, para avaliar o comportamento térmico conforme Figura 4.

Figura 4 - Comportamento térmico das folhas de banana por TGA e DTA.



Fonte: Adaptado de Sellin et al. (2016).

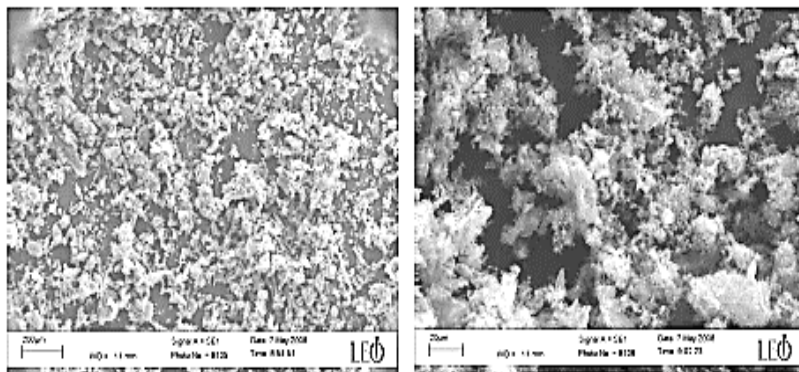
As folhas de banana exibiram quatro estágios de degradação térmica. Da temperatura ambiente até 160 °C ocorreu a perda de umidade, de 175 °C a 302 °C ocorreu a degradação de hemicelulose, a aproximadamente 302 °C a 380 °C, ocorreu a maior perda de massa e liberação de energia (pico máximo em 340 °C), atribuída a degradação de celulose, o restante da degradação de lignina ocorreu até 700 °C. Observou-se que a degradação térmica foi significativa até 500 °C. Portanto, a temperatura do processo para produção de bio-óleo seria de

cerca de 500 °C para atingir o máximo de degradação e volatilização da biomassa.

2.10.2 Estudos com ativador carbonato de potássio (K_2CO_3)

Castro (2009) avaliou a ativação da borra de café com K_2CO_3 . A quantidade máxima de adsorção encontrada, por meio do parâmetro de Langmuir foi de 97 mg.g^{-1} , utilizando como ADSORVATO o corante azul de metileno. A área superficial foi de $950 \text{ mg}^2.\text{g}^{-1}$, com predominância de microporos, apresentando baixo volume de mesoporos. A análise de microscopia eletrônica de varredura apresentou uma morfologia semelhante a uma “esponja” conforme pode-se verificar na Figura 5.

Figura 5 – Micrografia do adsorvente feito a partir da borra de café, ativado com K_2CO_3 .



Fonte: Castro (2009).

Adinata, Daud e Aroua (2007) utilizaram a casca de palma como material precursor para produção de material adsorvente ativado com K_2CO_3 . Estudaram várias condições de temperatura, tempo e percentual de impregnação de K_2CO_3 . A amostra que ficou durante 2 horas submetida ao processo de carbonização a temperatura de 800 °C e proporção de impregnação 1:1 apresentou área superficial de $1170 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e o volume de mesoporos aumentou com o aumento da impregnação de K_2CO_3 nas amostras.

Gurten et al. (2012), utilizou os resíduos de chá como material precursor, ativados com K_2CO_3 . Os resíduos de chá apresentam alto teor de carbono, 52,72 %, de acordo com análise elementar. Em relação a

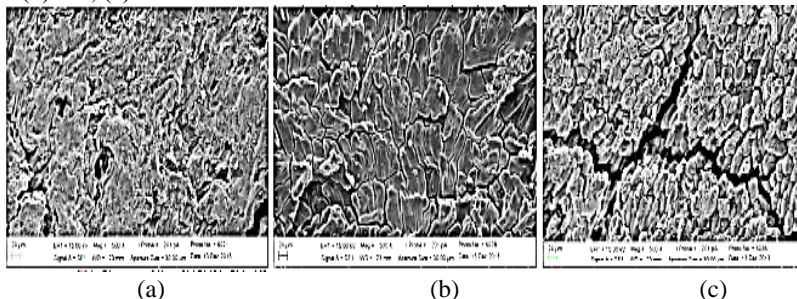
área superficial, o maior valor encontrado foi de $1597 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a amostra que foi carbonizada a temperatura de 900°C e com relação de impregnação de 2 ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{resíduo de chá}$). Atribuem que o período de impregnação mais longo faz com que os adsorventes criem novos microporos, tendo como resultado, várias reações químicas entre os resíduos de chá e o agente ativador K_2CO_3 , ocorrendo também mudanças físicas no material.

Estes estudos contribuem para o entedimento que o tipo de material precursor, relação de impregnação entre material precursor e agente ativador, tempo e temperatura de carbonização e pirólise, produzem materiais adsorventes com características diferentes, em relação a área superficial, capacidade de adsorção, morfologia, dentre outras características.

2.10.3 Estudos com ativador sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Mangueira (2014) produziu carvão ativado a partir do endocarpo do coco da Baía (*Cocos nucifera*) aplicando ao processo de adsorção do herbicida Metribuzin. Foi realizada a ativação química com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e física com vapor d'água. A ativação física foi feita na relação de 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1 (material precursor/sulfato de alumínio (g/g)), com tempo de ativação de 120 minutos e carbonização a temperatura de 780°C por 40 minutos. A maior área BET encontrada foi para o carvão impregnado na proporção de 2:1, com área superficial de $602 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e maior volume de mesoporos, $0,269 \text{ cm}^3.\text{g}$. O carvão ativado com proporção 1:1 foi descartado por não apresentar valores de microporos e mesoporos. A Figura 6 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos carvões ativados produzidos.

Figura 6 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos carvões ativados: (a) 2:1; (b) 3:1; (c) 4:1.



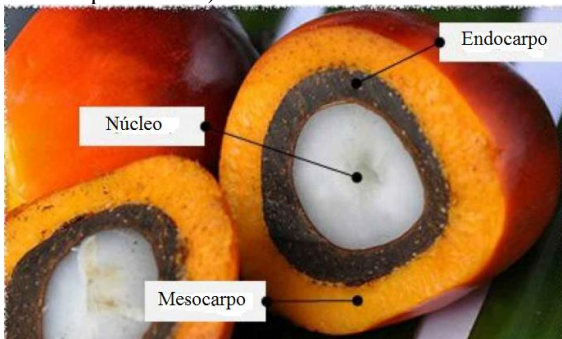
Fonte: Mangueira (2014).

A visualização das amostras por meio da microscopia eletrônica de varredura mostrou pouca diferença na morfologia da superfície dos carvões, pois apresentam superfície e estruturas tubulares e irregulares.

As amostras apresentaram excelente capacidade de adsorção de Metribusín, sendo que a amostra ativada na proporção 4:1 com área superficial inferior aos demais amostras ($524 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), apresentou melhor desempenho, confirmando que a área superficial não é fundamental na adsorção de Metrabuzin.

Babayemi (2017) estudou os efeitos da ativação química na capacidade de adsorção de carvões ativados, preparados a partir dos resíduos de endocarpo do fruto da Palmeira, chamados de Palm Kernel Shells (PKS). São frações da casca descartada após a remoção do óleo, utilizado na indústria. Na Figura 7 representa-se a imagem com as partes que compõem o fruto da Palmeira, sendo que o resíduo, no caso o endocarpo, é originado após a quebra do fruto para extração do óleo que fica localizado no núcleo (kernel).

Figura 7- Fruto da palmeira com identificação das partes que o compõem (endocarpo, mesocarpo e núcleo).



Fonte: adaptado de Nutella (2017).

A ativação dos resíduos do fruto da palmeira foi feita com H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e NH_4Cl , separadamente. O Sulfato de Alumínio apresentou um percentual de 92,13 % na remoção de fósforo do efluente, sendo que a ordem de eficiência na remoção de fósforo mostrou $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{NH}_4\text{Cl}$. A análise de caracterização mostrou que os resíduos do fruto de palmeira ativado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentaram um teor de 5,38 % de cinzas, 18,37 % de material volátil, 63,99 % de carbono fixo, 5,98 % de umidade e uma área superficial de $569,37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2.11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da revisão bibliográfica realizada, destaca-se a importância de reutilizar o resíduo gerado pela casca de banana, bem como o processo de adsorção para tratamento de efluentes têxteis, sobretudo a baixas concentrações de corante (cerca de 40 mg.L^{-1} , menor concentração de corante, utilizada neste trabalho) onde os processos convencionais de tratamento apresentam baixa eficiência de remoção.

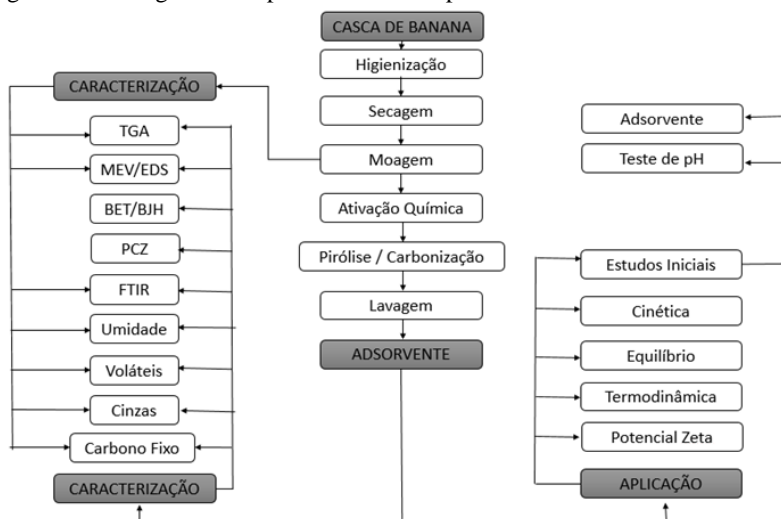
Também foi possível analisar qual variedade de banana tem maior possibilidade de fornecer maiores resultados nos testes de adsorção, qual o estado de maturação mais apropriado, sendo escolhida a banana de variedade conhecida como Nanica, pois é de natureza fibrosa e irregular, e apresenta a formação de camadas sobrepostas de fibras, tal morfologia favorece a aderência dos íons metálicos presentes em soluções aquosas. Em relação ao estado de maturação, foi escolhido o estado inicial de maturação, pois de acordo com estudos esta apresenta maior quantidade de substâncias como ácido pécico, lignina (fibra insolúvel) e proteínas também, que favorecem o aumento do potencial de adsorção.

O estado da arte revela a existência de diferentes métodos para produção de adsorvente, entretanto carece de trabalhos relacionados à utilização de resíduos de casca de banana como adsorventes utilizando K_2CO_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente ativador. Da revisão bibliográfica realizada, não foi encontrado nenhum artigo que estuda adsorvente de casca de banana preparadas com pirólise à vácuo e ativação com K_2CO_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, separadamente, conforme estudado neste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, bem como, as metodologias empregadas para a realização dos procedimentos experimentais, para a obtenção de um adsorvente a partir da casca de banana, sua caracterização e aplicação no tratamento de efluentes têxteis. Os procedimentos experimentais foram conduzidos no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) campus Florianópolis. Experimentos que foram realizados em laboratórios específicos estão relatados na metodologia. Na Figura 8, é apresentado o fluxograma das principais atividades a serem desenvolvidas no presente estudo.

Figura 8 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.



Fonte: O autor.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Neste tópico são apresentados os equipamentos e reagentes utilizados, onde são citadas as marcas, modelos e as concentrações.

3.1.1 Equipamentos

Na Tabela 5 apresentam-se os equipamentos utilizados para realização dos experimentos, respectivamente com sua marca e modelo.

Tabela 5 – Equipamentos utilizados no decorrer do experimento.

Equipamento	Marca	Modelo
Centrífuga	JOUAN SA	B 4I
Peneira granulométrica	BRONZINOX	-
Balança Analítica	GEHAKA	AG 200
Banho Termostático	TECNAL	TE-0532
Banho Termostático	DIST	DUBNOFF
Espectrofotômetro	FENTO	CIRRUS 80 ST
Estufa 1	TECNAL	TE -393/1
Mufla	EDG	3P-S
pHmetro	QUIMIS	Q400AS
Potencial Zeta	STABINO	PMX400
TGA(Análise Termogravimétrica)	SHIMADZU	DTG 60H
BET (Área Superficial)	QUANTACHROME	NOY WIN
MEV(Microscopia Eletrônica de Varredura)	JEOL	ISM – 6390 LV
FTIR (Transformada de Fourier)	SHIMADZU	IR PRESTIAGE-21

Fonte: O autor.

3.1.2 Reagentes

Na Tabela 6 apresentam-se os reagentes utilizados nos experimentos, respectivamente com sua marca e concentrações. E a Tabela 7 apresentam-se as características gerais do corante utilizado para os testes de adsorção, o Azul de Metileno.

Tabela 6 – Reagentes utilizados no decorrer do experimento.

Reagente	Marca	Concentração (M)
Carbonato de Potássio Anidro P.A. A.C.S. (K ₂ CO ₃)	VETEC	0,62
Sulfato de Alumínio Hidratado P. A. (AL ₂ (SO ₄) ₃)	VETEC	0,25
Ácido Clorídrico P.A. (HCL)	VETEC	1/0,5/0,1/0,01
Hidróxido de Sódio (NaOH)	SYNTH	1/0,5/0,1/0,01
Ácido Acético Glacial P.A. (CH ₃ COOH)	SYNTH	1
Ácido Sulfúrico P. A. A.C.S. (H ₂ SO ₃)	SYNTH	1

Fonte: O Autor.

Tabela 7 – Características gerais do corante utilizado nos testes de adsorção.

Corante	Azul de Metileno
Marca	Laftan Química Fina Ltda
Cor	Azul escuro
Fórmula Química	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Massa molar (g.mol ⁻¹)	319,85
Estabilidade Química	Estável a temperatura ambiente
Reatividade	Reativo

Fonte: O Autor.

3.2 AMOSTRA PRECURSORA

Foi definida a casca de banana da variedade conhecida como Nanica, em estado inicial de maturação. Aspectos que levaram a esta escolha estão descritos no item 2.11.

As amostras foram preparadas a partir de cascas de banana *in natura*, adquiridas no comércio da cidade de Itapema, Santa Catarina. Inicialmente foram higienizadas por meio da lavagem do material com água. Com auxílio de uma esponja foram removidas as sujidades pertinentes, posteriormente picadas em filetes de 1 cm de largura e cerca de 10 cm de comprimento, dispostas em formas e seca em uma estufa por 24 horas em temperatura de 60 °C. Após a secagem foram trituradas e peneiradas até atingir a granulometria de 0,6 mm. A farinha obtida,

denominada de material precursor, foi armazenada em sacos plásticos e mantida sob refrigeração. Na Figura 9 apresentam-se imagens da casca de banana *in natura* e após a secagem e trituração (material precursor).

Figura 9 – Imagens da casca de banana na forma: (a) *in natura* ; (b) após a secagem e trituração (material precursor).



Fonte: O autor.

3.3 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE CARBONOSO

A preparação do adsorvente foi realizada a partir da ativação química, pirólise e carbonização da amostra precursora. Além disso, foram realizadas análises da amostra, sendo elas: análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial e volume dos poros, análise dos grupos funcionais (FTIR).

3.3.1 Ativação química

Foram utilizados o carbonato de potássio (K_2CO_3) e o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), como agentes impregnantes cujo procedimento de ativação foi adaptado do trabalho de Garcia (1997). Em um béquer, foram misturadas 50 g de material precursor com K_2CO_3 anidro e água destilada, e em outro béquer foram misturados 50 g de material precursor com $Al_2(SO_4)_3$ e água destilada, na proporção mássica de 4:1 (amostra : agente ativador) e quantidade água destilada suficiente para homogeneizar a mistura, de acordo com metodologia utilizada por Boligon (2015). Após, as amostras foram secas em estufa, durante 24 horas a 110 °C e então submetidas ao processo de pirólise e

carbonização, separadamente, que estão descritos nos itens a seguir, 3.3.2 e 3.3.3.

3.3.2 Pirólise da amostra

Para realização do processo de pirólise, 50 g de amostra foram inseridos ao reator de inox (Figura 10) e o conjunto foi colocado no interior de um forno mufla. Ao sistema é conectado um condensador, coletor de condensado e borbulhador. O processo é mantido sob vácuo de 3 cmHg por uma trompa de vácuo controlada manualmente a partir da leitura em manômetro de mercúrio tipo tubo em U. Na Figura 11 apresenta-se o desenho esquemático dos experimentos. O sistema foi aquecido à uma taxa de 10 °C/min em todos os casos, com temperatura de 500 °C e tempo de pirólise de 120 min.

Figura 10 – Peças que compõem o reator de inox: (a) conector ; (b) tampa; (c) reator.



(a)



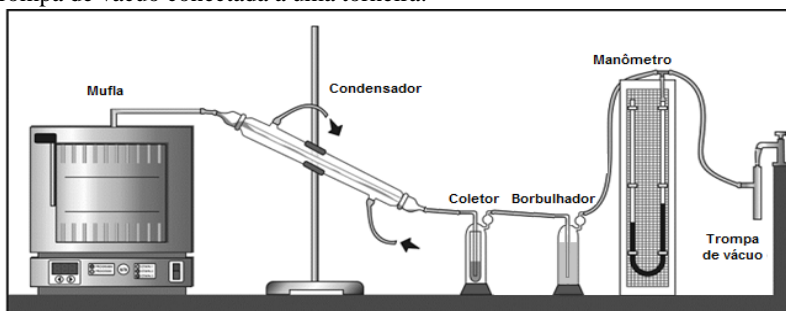
(b)



(c)

Fonte: O autor

Figura 11 – Desenho esquemático do sistema de pirólise, formado pelo reator de inox inserido na mufla, com condensador, coletor de condensado, borbulhador e trompa de vácuo conectada a uma torneira.



Fonte: adaptado de Sonai et al. (2016).

No caso das amostras ativadas, foi necessário efetuar a lavagem do material pirolísado para remoção de K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$. A lavagem foi executada em papel filtro qualitativo com auxílio de uma bomba de vácuo. Inicialmente a amostra ativada com K_2CO_3 foi lavada com 1 L de ácido acético 1 M, seguido de água destilada até atingir pH neutro e a amostra ativada com $Al_2(SO_4)_3$ foi lavada com H_2SO_4 1 M, seguido de água destilada até pH neutro (JUNIOR, 2014). O material lavado foi seco em estufa à $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Os ensaios foram realizados de forma sequencial, conforme indicado na Tabela 8. A temperatura e tempo foram mantidos constantes, $500\text{ }^\circ\text{C}$ e 120 minutos, respectivamente. As variáveis avaliadas foram pirólise e ativação, totalizando três amostras.

Tabela 8 – Experimentos de ativação e pirólise.

Número do experimento	Amostras
1	Pirólisisada sem ativação (PS)
2	Pirólisisada e ativada com K_2CO_3 (PK)
3	Pirólisisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$ (PAL)

Fonte: O autor.

3.3.3 Carbonização da amostra

Para realização do processo de carbonização, inicialmente foi realizada uma cinética variando tempo e mantendo temperatura, para verificar qual período de tempo é adequado para carbonizar as amostras, sem que ocorra a formação de cinzas, tendo em vista que a formação de

cinzas diminui a capacidade de adsorção dos carvões, não sendo interessante para o estudo.

Foram colocadas 50 g de amostra em cada cadinho, totalizando três cadinhos, a temperatura foi mantida constante (500 °C), variando o tempo (15, 30 e 45 minutos). Verificou-se que o tempo de 15 minutos apresentou menor formação de cinzas, sendo assim, foi determinado como tempo padrão para o processo de carbonização.

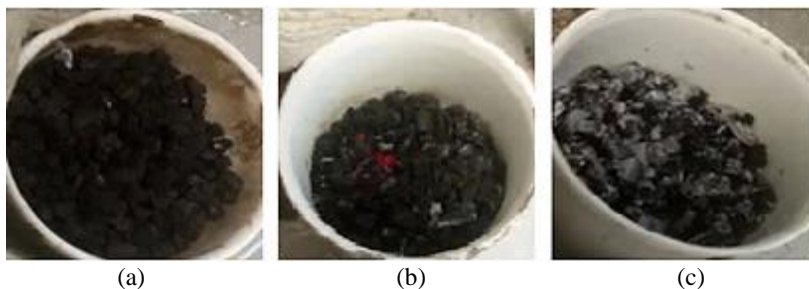
Na Figura 12 é ilustrada o cadinho utilizado para a cinética e na Figura 13 apresentam-se as imagens da cinética, para as três variações de temperatura.

Figura 12- Cadinho utilizado para carbonizar as amostras.



Fonte: O Autor.

Figura 13 – Cinética para o tempo de: (a) 15 minutos; (b) 30 minutos; (c) 45 minutos.



Fonte: O Autor.

Após definido o tempo de permanência da amostra dentro da mufla, por meio da cinética, foi realizado o processo de carbonização. Foram colocadas 50 g de amostra em um cadinho (Figura 12) e este foi

inserido no interior de um forno mufla. O processo é mantido na presença de ar atmosférico, com temperatura de 500 °C e tempo de carbonização de aproximadamente 15 min (obtido por meio da cinética).

O processo de lavagem para as amostras ativadas, foi o mesmo utilizado para as amostras pirolisadas, descrito no item 3.3.2.

Os ensaios foram realizados de forma sequencial, conforme indicado na Tabela 9, a temperatura e tempo foram mantidos constantes, 500 °C e 15 minutos, respectivamente. As variáveis avaliadas foram carbonização e ativação, resultando em três amostras, totalizando, seis amostras (Tabela 9 e 10), sendo três pirolisadas e três carbonizadas.

Tabela 9 – Experimentos de ativação carbonização.

Número do experimento	Amostras
4	Carbonizada sem ativação (PS)
5	Carbonizada e ativada com K_2CO_3 (PK)
6	Carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$ (CAL)

Fonte: O Autor.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

Os adsorventes preparados, bem como a amostra precursora, tiveram sua caracterização investigada a partir de microscopia eletrônica de varredura, área superficial, volume de poros, ponto de carga zero, potencial zeta, grupos funcionais e análises físico-químicas para determinação do teor de carbono fixo, cinzas e voláteis. Os subitens seguintes apresentam as metodologias empregadas em cada ensaio.

3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica da amostra ativada foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, utilizando um analisador termogravimétrico DTG-60H da marca Shimadzu.

Os ensaios foram feitos sem repetição e conduzidos em atmosfera de Nitrogênio e Ar Sintético. As amostras foram aquecidas até 750 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A quantidade de amostra utilizada por análise foi de aproximadamente 10 mg.

3.4.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o uso do microscópio eletrônico, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. As amostras foram previamente fixadas em suporte de aço inoxidável, a matéria prima foi fixada com o auxílio de fita de carbono dupla face e as demais amostras foram fixadas com o auxílio da cola de prata coloidal. As imagens das amostras fixadas e do equipamento utilizado são apresentadas na Figura 14. Realizou-se o recobrimento com ouro (apenas uma camada), visto que as amostras analisadas não são condutoras.

Figura 14 – Análise de microscopia eletrônica de varredura, onde: (a) amostras fixadas em suporte metálico e fita de carbono e cola de prata coloidal; (b) microscópio eletrônico de varredura utilizado.



Fonte: O autor.

Foi realizada a análise química elementar na amostra precursora, pois o mesmo equipamento possui Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS) acoplada. A faixa utilizada nas análises foi entre 0 a 10 keV (elétrons- volt).

3.4.3 Área superficial e volume de poros

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Combustíveis, da Universidade de Brasília. Para a caracterização foi utilizada a isoterma de adsorção e dessorção com N_2 . As amostras foram previamente submetidas ao vácuo, em temperatura de 300 °C por 3 h. As análises foram realizadas com nitrogênio na temperatura de 77,3 K. Realizou-se a comparação entre as amostras de adsorvente e precursora.

A área superficial foi calculada pelo ajuste ao modelo de equilíbrio de BET, através das equações 9 e 10 representadas no subitem 2.6.2.3, enquanto que o volume de mesoporos e microporos foram quantificados, respectivamente, pelos ajuste aos modelos BJH e DR, de acordo com Benaddi et al. (2000). Os resultados foram expressos como área superficial (S_{BET}), volume de mesoporos (V_{meso}), volume de microporos (V_{micro}) e diâmetro dos poros (\AA). Ressaltando que as análises foram feitas sem repetição.

3.4.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado a partir do método de adição de sal (DEOLIN et al., 2013), sem repetição. De acordo com a metodologia descrita, foram preparadas doze soluções de 20 ml de NaCl 0,1 M em pH variando entre 1-12. Às soluções foram misturados 0,2 g do adsorvente em erlenmeyers de 125 mL. O ajuste do pH foi realizado a partir da adição de HCL ou NaOH 0,1 M. A suspensão foi mantida em temperatura ambiente, durante 24 h sob agitação de 100 rpm, em banho termostático.

Ao final do processo, as soluções foram filtradas e foi medido o pH de cada suspensão. Com os dados foi traçado um gráfico da variação do pH (diferença entre o valor medido no fim e início do processo) pelo pH inicial. O PCZ foi determinado a partir da análise gráfica: o pH inicial no ponto em que a variação de pH corta o eixo da abscissa corresponde ao PCZ.

Para complementar esta análise foi realizada uma análise de Potencial Zeta, no Laboratório de Controle de Processos (LCP), da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

3.4.5 Potencial Zeta

As medições de Potencial Zeta foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), na Universidade Federal de Santa Catarina. Na Figura 15 ilustra-se o equipamento utilizado para esta detecção. Realizou-se uma varredura para diferentes valores de pH, variando de 3 a 9, visando a obtenção do pH que a carga da partícula apresenta o Ponto Iso-Elétrico (PIE). A análise de determinação do Potencial Zeta das partículas foi feita sem repetição. Empregou-se uma solução de 3 g.L^{-1} de material adsorvente em água destilada, após a solução foi macerada manualmente e transferida para um suporte presente no equipamento, realizando a varredura para obtenção do

Potencial Zeta em relação ao pH. Foram feitas soluções independentes de 0,01 mol/L de HCl e de 0,01 mol/L de NaOH para ajuste de pH pelo titulador automático.

Figura 15 – Equipamento Stabino, utilizado para determinar o Potencial Zeta.



Fonte: Particle Metrix, 2017.

3.4.6 Análise de grupos funcionais

A identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura das amostras foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), sem repetição. As amostras foram maceradas e o suporte utilizado foi pastilha de KBr. As leituras foram realizadas por transmitância na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

As análises de adsorvente foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos, localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.4.7 Análises físico-químicas

As características físico-químicas foram avaliadas para o adsorvente e amostra precursora. Realizou-se as medições de umidade, cinzas, material volátil e teor de carbono fixo, de acordo com metodologia adaptada por Maia (2013). Os testes foram realizados em duplicata.

3.4.7.1 Umidade (%U)

Cadinhos de porcelana foram previamente aquecidos em estufa à 105 °C por 1 h e deixados em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Nos ensaios foram transferidas aproximadamente 1 g das amostras, pesadas em balança analítica (GEHAKA-AG200) e colocadas para secagem em estufa a 105 °C por 3 horas. Para a determinação do percentual de umidade (%U) foi utilizada a Equação (13):

$$U\% = \frac{m_{ac} - m_{sc}}{m_o} \quad (13)$$

Onde,

U(%)	Percentual de Umidade (%)
m_{ac}	Massa do cadinho + amostra (g)
m_{sc}	Massa do cadinho + amostra após secagem em estufa (g)
m_o	Quantidade de amostra inicialmente colocada no cadinho (g)

3.4.7.2 Sólidos Voláteis (A)

$$\%SV = A = \frac{m_{ac} - m_{cal}}{m_o} \quad (14)$$

Onde,

m_{cal}	Massa da amostra calcinada após queima em mufla a 575 °C por 3 horas.
-----------	---

3.4.7.3 Material Volátil (%MV)

O teor de material volátil foi encontrado subtraindo a Equação (14) pela Equação (13).

$$\%MV = A - \%U \quad (15)$$

3.4.7.4 Cinzas

O teor de cinzas foi obtido pela Equação (16), após a queima em mufla a 575 °C durante 3 horas.

$$\%cinzas = \frac{m_{cal} - m_c}{m_{sc} - m_c} \cdot 100 \quad (16)$$

Onde,

m_c Massa do cadinho (g)

3.4.7.5 Carbono fixo (%CF)

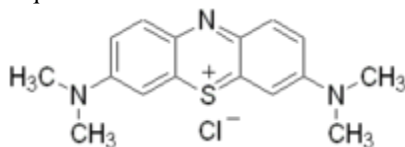
O teor de carbono fixo foi determinado utilizando a Equação (17) por meio dos valores de sólidos voláteis e cinzas, determinados pelas Equações (16) e (15) respectivamente.

$$\%CF = 100 - (\%cinzas + \%SV) \quad (17)$$

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

O adsorvente produzido foi aplicado em processos de adsorção com efluente têxtil sintetizado em laboratório. Por meio dos ensaios foi possível avaliar a cinética e isoterma de adsorção, o corante empregado foi o Azul de Metileno. Na Figura 16 apresenta-se a fórmula estrutural do corante Azul de Metileno. Na seção 3.5.1 é apresentado o procedimento para hidrolisar o corante.

Figura 16 – Estrutura química do corante Azul de Metileno.



Fonte: Merck e CO. (1952).

As concentrações de corantes foram medidas utilizando o espectrofotômetro UV/VIS, utilizando o comprimento de onda de

máxima absorção igual a 665 nm (BUGIERECK, BEHLING, MELLO, 2013). As medições foram realizadas na fase líquida, enquanto que a concentração na fase sólida foi conhecida a partir do balanço de massa indicado na Equação (18):

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (18)$$

Onde,

q	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1});
C_0	Concentração inicial de corante (mg.L^{-1});
C	Concentração de corante (mg.L^{-1});
m	Massa de adsorvente (g);
V	Volume de solução (L).

Para a medição da concentração de corante na solução nos ensaios de adsorção, as alíquotas foram centrifugadas para retirar a interferência do adsorvente nas análises, por este muitas vezes ficar em suspensão.

3.5.1 Preparo e hidrólise da solução estoque de corante

A capacidade de remoção de corante no efluente é menor quando se encontra hidrolisado, de acordo com Gulnaz, Kaya e Dincer (2006), cerca de 5-10 % do corante nos banhos de tingimento industrial não são fixados na fibra e reagem com água resultando na sua forma hidrolisada (KIM et al., 2015).

A solução estoque de corante hidrolisado (1000 mg.L^{-1}) foi preparada com base na metodologia apresentada por Lourenço, Novais e Pinheiro (2001). Dissolveu-se 1 g de corante em água destilada, elevando o pH até 12 com solução de NaOH 1 M, após a solução foi submetida à agitação e aquecimento por 1 h e 80°C , em seguida neutralizada com HCl 1 M e avolumada em balão volumétrico de 1 L. A partir da solução estoque foram originadas as outras soluções por diluição, conforme Equação (19).

$$V_i C_i = V_f C_f \quad (19)$$

Onde,

V_i	Volume da solução inicial (mL);
C_i	Concentração inicial (mg.L^{-1});
V_f	Volume da solução final (mL);
C_f	Concentração final (mg.L^{-1}).

3.5.2 Curva de calibração

Após realizar as medidas de concentração dos ensaios de adsorção utilizando o espectrofotômetro foi necessário construir uma curva de calibração para conversão de absorbância em concentração seguindo a lei de Lambert-Beer. A partir da solução estoque, diferentes concentrações de corante tiveram a absorbância conhecida a partir da análise no espectrofotômetro. Com a obtenção dos dados foi possível ajustar uma reta que correlaciona a concentração de corante com a absorbância.

3.5.3 Teste de precipitação de corante

Para evitar erros nos testes de adsorção, decorrentes do fato de que as soluções de corante podem formar precipitados de acordo com o pH utilizado, foi realizado um teste em ausência de adsorvente. Este teste foi realizado por meio de metodologia adaptada de Rivas (2006). Adicionou-se 100 mL de solução 40 mg.L^{-1} de corante em erlenmeyers de 125 mL. Foram preparadas seis soluções, sem repetição, variando o pH de 2, 4, 6, 8, 10 e 12, mantendo sob repouso durante 10 horas. Os resultados foram expressos pela relação entre a concentração final e inicial da solução. Desvios de 1 indicam a presença de precipitação.

3.5.4 Influência do pH

Foram realizados ensaios em batelada, sem repetição utilizando os diferentes adsorventes produzidos, utilizando concentração de corante de 40 mg/L , e concentração de adsorvente igual a 3 g/L , parâmetros definidos de acordo com metodologia utilizada por Correia (2017).

Utilizou-se pH 4; 6,5 e 9 para realizar os testes. Inicialmente foi medido o pH, após foram preparadas soluções de HCl e NaOH para realizar a correção do pH, para os valores estipulados, a correção foi realizada durante o experimento.

Estes testes foram realizados durante 24 horas, para garantir equilíbrio do sistema, em temperatura ambiente, utilizando erlenmeyer de 125 mL com agitação de 110 rpm, conforme metodologia utilizada por Santos (2015).

3.5.5 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado sem repetição, utilizando os adsorventes que apresentaram maior percentual de remoção de corante no teste de influência de pH. Utilizou-se 50 mL de solução com concentração de adsorvente igual a 3 g.L^{-1} . A concentração inicial de corante foi 40 mg.L^{-1} , preparada a partir da diluição da solução estoque em água destilada e ajuste para o pH 9 (a escolha destes parâmetros está justificada no item 4.6.4), utilizando NaOH e HCl. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), em erlenmeyer de 125 mL sob agitação constante de 110 rpm. Foi realizado apenas um ensaio para a amostra que apresentou maior capacidade de adsorção de corante, na temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo os demais parâmetros (pH, tempo, concentração de corante e material adsorvente).

Alíquotas da solução foram retiradas em intervalos regulares, até atingir o equilíbrio. Os pontos experimentais foram coletados em menores intervalos de tempo para o período inicial da adsorção, com o objetivo de dispor de dados suficientes que permitam a interpretação e aplicação dos modelos que definem a cinética do processo. A partir dos pontos experimentais foram ajustados os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. O ajuste dos modelos foi obtido por regressão não linear, utilizando o Microsoft Excel 2016 e Origin 8.5.1.

3.5.6 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas utilizando uma série de erlenmeyers de 125 mL, cada um contendo 50 mL de solução com concentração de corante inicial de 40, 100, 200, 300, 400, 500 e 600 mg.L^{-1} e concentração de adsorvente igual a 3 g.L^{-1} . Os ensaios foram realizados em pH 9 (a escolha destes parâmetros está justificada no item 4.6.4), conforme teste de pH descrito no item 3.4.4 e em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Foi realizado apenas um ensaio para a amostra que apresentou maior capacidade de adsorção de corante, na temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo os demais parâmetros, com o objetivo

de comparar o comportamento da amostra perante aumento de temperatura.

Nestes ensaios foi utilizado, para fins de comparação e referência, o adsorvente Carbone 119 da empresa Carbomafra S.A., um carvão ativado comercial comumente utilizado em sistemas de tratamento de efluentes (INDÚSTRIAS QUÍMICAS CARBOMAFRA S.A, 2017).

O sistema foi mantido sob agitação constante a 110 rpm, durante 24 horas. Ao término, a medição da concentração de corante na solução foi realizada em triplicata, com auxílio do espectrofotômetro.

Os pontos experimentais foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. O ajuste dos modelos foi obtido por regressão linear, utilizando o Microsoft Excel 2016 e Origin 8.5.1. Ambos os ensaios foram realizados sem repetição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados primeiramente os resultados da pirólise, carbonização e ativação, seguido da análise química elementar, análises físico-químicas, análise termogravimétrica e análises de caracterização. Análises realizadas para o material precursor e adsorventes, exceto para a análise química elementar que foi realizada apenas para o material precursor. Ao final são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção com corante Azul de Metileno. Para a amostra que apresentou maior percentual de remoção de corante na etapa de adsorção, foi realizada a análise de potencial zeta.

4.1 ATIVAÇÃO, CARBONIZAÇÃO E PIRÓLISE

Os experimentos de pirólise, carbonização e ativação foram conduzidos com o intuito de determinar o melhor tratamento (térmico e químico) do material precursor para utilização como adsorvente, para ser aplicado no tratamento de águas residuárias proveniente do processo de tingimento têxtil.

Por meio destes experimentos também foi possível determinar o percentual de massa residual sólida de cada amostra, que é apresentado na Tabela 10. O material precursor que originou as amostras, foi a farinha de casca e banana, obtida por meio da secagem e trituração da casca de banana *in natura*.

Tabela 10 – Resultados dos teores de massa sólida após o processo de ativação, pirólise e carbonização.

Nº de experimentos	Amostras	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa Sólida (%)
1	PS	500	120	32,99
2	PK	500	120	43,32
3	PAI	500	120	44,93
4	CS	500	15	56,32
5	CK	500	15	73,69
6	CAI	500	15	77,38

Legenda: PS = pirolisada sem ativação; PK = pirolisada e ativada com K_2CO_3 ; PAI = pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$; CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; CAI = carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$;

Fonte: O autor.

A determinação do tempo de carbonização e pirólise, foi descrito nos itens 3.3.2 e 3.3.3.

Durante o processo de aquecimento, gases de pirólise são liberados e coletados após passarem pelo condensador, dando origem a uma substância líquida denominada bio-óleo (Figura 17). O estudo do bio-óleo formado não será abordado e é indicado como sugestão de trabalho futuro.

Em relação ao processo de pirólise a vácuo, as amostras ativadas apresentaram maior percentual de massa sólida, cerca de 11 % maior, liberando menor quantidade de bio-óleo, em relação a amostra não ativada. Os agentes ativadores são substâncias com propriedades dehidrogenadoras que inibem a formação do alcatrão e reduzem a produção de outros compostos voláteis (LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010).

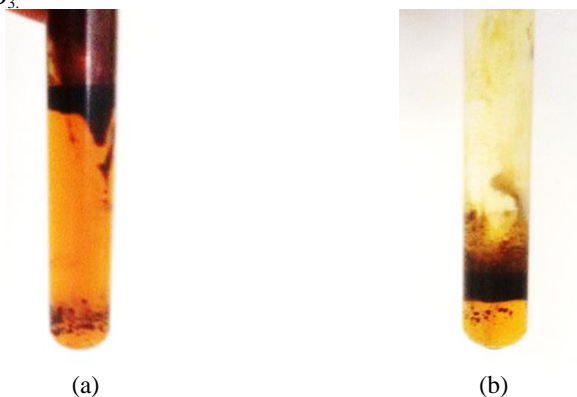
Já no processo de carbonização, o teor de massa sólida foi superior em relação a pirólise, cerca de 23 % para a amostra sem ativação e 31 % para as amostras ativadas, pois não foi coletado o bio-óleo, e o tempo de carbonização foi menor em relação a pirólise. Devido ao menor tempo de permanência na mufla, o aumento de massa sólidos também é atribuído a presença dos agentes ativadores, no caso K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$, não volatilizado. Devido a este fato ocorre a menor formação de poros, pois a volatilização dos compostos (CO_2 , NO_2 , H_2 , SO_2), está ligada a formação de poros, podendo interferir nos testes de adsorção, diminuindo o percentual de remoção de corante para estas amostras.

Gomes et al. (2012) encontraram rendimento semelhante ao da casca de banana pirolisada sem ativação, cerca de 38 %, quanto estudou a pirólise da casca de arroz sem ativação. Mendonça (2016) estudou a pirólise e ativação (K_2CO_3) de lodos residuais, constando que o teor de massa sólida é superior nas amostras com impregnação de agente ativador, encontrando 76 % de massa sólida em lodo de ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) e 28 % de massa sólida em amostra sem ativação. Quanto a formação de bio-óleo, foi maior na amostra sem ativação (18 %) e menor na amostra ativada (10 %).

Mangueira (2014) produziu carvão a partir do endocarpo do coco Baía, ativado com $Al_2(SO_4)_3$ variando a proporção de material precursor e sulfato de alumínio (1:1/2:1/3:1/4:1 – precursor : agente ativador), encontrando variação no percentual de massa sólida de 25 a 30 %, sendo o menor valor para amostra com maior quantidade de material precursor (4:1) e maior valor para a amostra com valores equivalente de ativador e precursor (1:1). O percentual de massa sólida encontrada

neste trabalho foi superior, isto deve-se ao método empregado, apenas pirólise e carbonização separadamente, já Mangueira (2014) utilizou processo de desidratação, após carbonização e então realizou a pirólise em forno elétrico rotativo, para todas as amostras.

Figura 17 – Bio-óleo formado : (a) amostra não ativada; (b) na amostra ativada com K_2CO_3 .

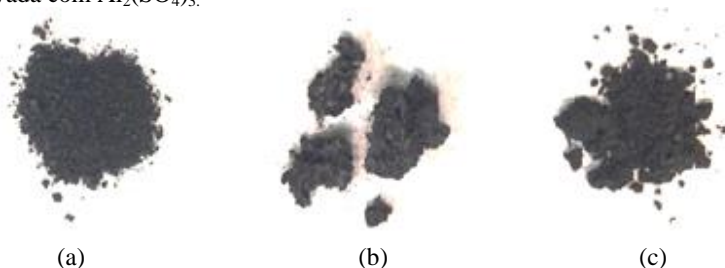


Fonte: O autor.

A ativação química pelo carbonato de potássio promove a desidratação do carvão durante a ativação, dissocia-se para K_2O e CO_2 e promove uma de-hidrogenação de moléculas de água coordenadas, formando KOH . Depois, volta a reagir com o CO_2 , liberando oxigênio e gás hidrogênio (Viswanathan et al., 2009).

A Figura 18 e 19 ilustram respectivamente, as amostras pirolisadas e carbonizadas com e sem ativação.

Figura 18 – Resultado das amostras pirolisadas em diferentes condições: (a) pirolisada sem ativação; (b) pirolisada e ativada com K_2CO_3 ; (c) pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$.



Fonte: O autor.

Figura 19 - Resultado das amostras carbonizadas em diferentes condições: (a) carbonizada sem ativação; (b) carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; (c) carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$.



Fonte: O autor.

Avaliando visualmente a Figura 18, observa-se que as amostras pirolisadas e ativadas, em especial a ativada com K_2CO_3 , apresentam grânulos maiores, mais aglomerados, já para as carbonizadas não se observa diferença no formato dos grânulos, são semelhantes.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

Foi realizada a análise química elementar para o material precursor, por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), acoplado ao equipamento de análise por MEV. O EDS é considerado uma análise de cunho semi-quantitativo (WILLIAMS; REED, 2004), pelo fato da análise ser pontual, podem ocorrer erros no momento da leitura. As composições químicas dos principais compostos analisados para a amostra precursora são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição química dos principais compostos presentes na amostra precursora.

Amostra	Composição mássica (%)			
	C	O	Cl	K
Precursora	55,84	29,83	3,38	8,82

Legenda: C = carbono; O = oxigênio; Cl = cloro; K = potássio.

Fonte: O autor.

Observa-se um alto teor de carbono, seguido do oxigênio, potássio e cloro. De acordo com Godim et al. (2005), a casca de banana *in natura* apresenta 300,92 mg de potássio em 100 g de casca, este fato justifica a presença deste composto na análise. O cloro é proveniente da

água potável utilizada para higienização das cascas antes de submetê-las ao processo de secagem.

Quanto ao teor de Carbono, Wilaipon (2009), encontrou valor próximo, cerca de 41,47 % para a cascas de banana. Outras biomassas apresentaram teores próximos ao material em estudos, como a casca de café, de 47,5 % (FELFLI et al, 2011) e caroço de açaí com 48 % (NOGUEIRA, 2008).

A presença de Oxigênio na amostra precursora, de acordo com estudos, tende a diminuir após, o processo de pirólise, devido a volatilização, reduzindo consideravelmente o teor (AIRES, 2003).

4.3 ANÁLISE FÍSICO QUÍMICA

Na Tabela 12, são apresentados os resultados das análises físico-químicas: material volátil (MV), carbono fixo (CF), cinzas (CZ) e umidade (U), para as amostras carbonizada e pirolisadas, ativadas com $Al_2(SO_4)_3$ e K_2CO_3 e sem ativação, em comparação com valores do adsorvente comercial, obtido a partir da madeira de Eucalipto, conforme obtido no estudo feito por Villegas (2006).

De acordo com Ribeiro e Vale (2006), o carvão vegetal deve reunir algumas características como: alto teor de carbono fixo, baixa umidade, baixo teor de materiais voláteis e baixo teor de cinzas, para que possa apresentar capacidade de adsorção de corante superior aos demais carvões. Avaliando os resultados da Tabela 12, as amostras sem ativação (CS e PS) apresentaram menores teores de umidade, a amostra pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$ apresentou maior teor de carbono fixo e menor teor de material volátil, e as amostras carbonizadas (CS, CK e CAI) apresentaram os menores teores de cinzas.

Em relação ao teor de umidade, o material precursor apresentou menor valor em relação a maioria das amostras, exceto para as não ativadas (CS e PS), pois as cascas de banana *in natura* passaram pelo processo de secagem, para posterior transformação em farinha (material precursor). As amostras ativadas apresentaram maior percentual de umidade, devido ao processo de ativação, onde é feita a adição de água destilada, para homogeneizar a solução (material precursor e agente ativador). As amostras sem ativação (CS e PS) apresentaram menor teor em relação as demais amostras, conforme esperado, pois foram pirolisadas e carbonizadas a partir da farinha de casca de banana, sem adição de agente ativador e água.

Com base na Tabela 12, observa-se que o material precursor apresentou um teor de cinzas de 8 %, próximo ao valor encontrado por

Leobet (2016), 9,87 %, para a casca de banana seca. Analisando os processos de obtenção de material adsorvente, a pirólise apresentou os maiores teores de cinzas, pois este processo favorece o aumento de cinzas devido à perda de água e compostos orgânicos em forma de gás, e as amostras carbonizadas, apresentaram menor perda destes compostos, pois o tempo de carbonização é cerca de 8 vezes menor em relação ao de pirólise e não é utilizada atmosfera inerte, como no processo de pirólise.

As cinzas são substâncias inorgânicas como óxidos, fosfatos, sulfatos e carbonatos de potássio, sódio, cálcio, ferro, entre outros. Sua presença em processos de adsorção é indesejável pois são compostos estáveis que não contribuem com sítios ativos. Além disso a presença de cinzas pode alterar o pH da solução e contaminá-la com sais (GUIMARÃES, 2006).

Tabela 12 – Teor de umidade (U), cinzas (CZ), material volátil (MV) e carbono fixo (CF) das amostras.

Amostras	MV(%)	CF(%)	CZ(%)	U(%)
CS	20,00	71,95	8,05	1,46
CK	7,08	83,47	9,45	3,77
CAI	9,52	81,68	8,80	4,20
PS	15,05	75,25	9,70	1,17
PK	0,84	87,81	11,35	3,78
PAI	0,75	89,05	10,20	3,92
MP	52,10	39,90	8,00	2,70
Ads. Com.	8,01	89,93	2,06	-

Legenda: PS = pirolisada sem ativação; PK = pirolisada e ativada com K_2CO_3 ; PAI = pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$; CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; CAI = carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$; MP = matéria precursor (farinha de casca de banana); Ads. Com. = adsorvente comercial.

Fonte: O autor.

Os maiores teores de CF foram observados nas amostras ativadas, e pirolisadas, sendo a pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$ com maior teor, ressaltando a semelhança com o teor encontrado para o adsorvente comercial, ambos são muito próximos. Para a fabricação de adsorvente é ideal utilizar amostrar com altos teores de CF, enquanto o CF constitui boa parte do adsorvente, pois permanece na amostra após a pirólise e carbonização.

Analisando os resultados obtidos para o material volátil (MV), observa-se que o material precursor apresenta percentual de MV elevado em relação as amostras ativadas, fato decorrido da presença de oxigênio identificado na seção 4.2.

Já os menores valores de materiais voláteis são para as amostras pirolisadas e ativadas, fato esperado, pois conforme citado no item 4.1, os agentes ativadores são substâncias com propriedade dehidrogenadoras que reduzem a produção de compostos voláteis (LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010). Sendo o menor valor para a amostra pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$, corroborando com os dados de CF, pois ao diminuir o teor de MV, ocorre aumento do CF, fato importante para que o adsorvente apresente capacidade de adsorção superior aos demais. O processo de pirólise favorece a volatilização destes compostos (CO_2 , NO_2 , H_2 , SO_2), devido a sucção ocasionada pelo vácuo, sendo esta volatilização responsável pela formação de poros.

Quanto ao processo de carbonização, o teor de MV, mesmo para as amostras ativadas foi mais elevado, pois se comparado a pirólise, o processo ocorreu em um tempo menor, cerca de 8 vezes menor, e não possui sistema de vácuo para fazer a sucção destes compostos, impedindo a total volatilização. Conforme mencionado no item 4.2, em especial, a presença do oxigênio ocasiona o aumento do teor de MV.

Em relação ao adsorvente comercial, apresenta valor de MV superior as amostras ativadas e pirolisadas, cerca de 7,2 % superior, tendo em vista que quanto menor o teor de MV, maior será a presença de poros, favorecendo a adsorção. Quanto ao percentual de carbono fixo é apenas 0,88 % superior ao adsorvente produzido a partir da casca de banana, ativado com $Al_2(SO_4)_3$ e pirolisado (PAL).

Ferreira e Proença (2013), encontraram para a casca de banana, na forma *in natura*, 78,25 % de umidade, 63,36 % de material volátil e 22,9 % de carbono fixo. Comparando com os valores obtidos, neste estudo, para a amostra precursora (farinha da casca de banana), os valores de umidade são inferiores, pois a casca de banana foi submetida ao processo de secagem, bem como o teor de material volátil, que é superior na amostra *in natura*. O teor de carbono fixo é superior para a farinha de casca de banana.

Sellin et al. (2015) avaliou a folha da bananeira encontrando teores superiores de umidade e material volátil, 7,8 % e 78,2 % respectivamente e um baixo teor e carbono fixo, 22,86 %, se comparados aos valores encontrados na casca, ressaltando que a diferença se deve ao fato da casca passar pelo processo de secagem.

Cortez et al. (2009), ao estudar o material adsorvente obtido a partir da casca de coco, obteve como resultados: 4,35 % de umidade, 74,43 % de carbono fixo, 11,44 % de material volátil e 14,13 % de cinzas. Estes resultados reforçam que cada material precursor possui características próprias, podendo proporcionar maiores ou menores resultados nos testes de adsorção.

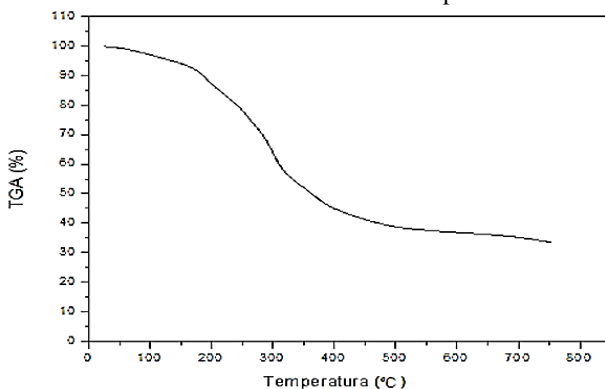
De acordo com dados obtidos nesta análise, a amostra PAI apresentou bons resultados, baixo teor de MV e o maior teor de CF, o que é muito importante, pois conforme já mencionado, o CF influencia diretamente na capacidade do adsorvente. Estudos em adsorção com corante azul de metileno realizados por Okeola e Odebunmu (2010) identificaram que as maiores efetividades de adsorção foram obtidas para os adsorventes com maiores percentuais de CF, informação importante, já que neste trabalho, os estudos de adsorção foram realizados com o corante azul de metileno.

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise térmica foi realizada com objetivo de identificar a faixa de temperatura ideal para preparação dos adsorventes. Os resultados da análise foram dispostos em quatro gráficos ilustrados na Figura 20 a Figura 23, para melhor visualização.

Inicialmente foi avaliado o material precursor, seguido das amostras carbonizadas e pirolisadas, ambas, ativadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sem ativação e ativadas com K_2CO_3 .

Figura 20 – Curva de TGA referentes ao do material precursor.

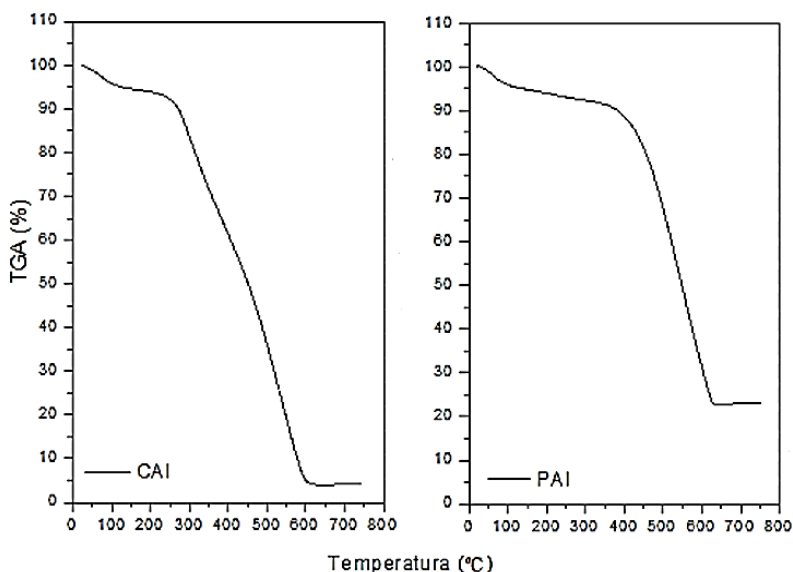


Fonte: O autor.

Para o material precursor, observa-se claramente a degradação térmica concentrada em três faixas de temperatura. A primeira ocorre da temperatura ambiente a 170 °C, nesta faixa ocorre uma perda de aproximadamente 5 %, segunda de 170 °C a 350 °C, cerca de 50 %, e um terceiro estágio que ocorre a temperatura acima de 350 °C.

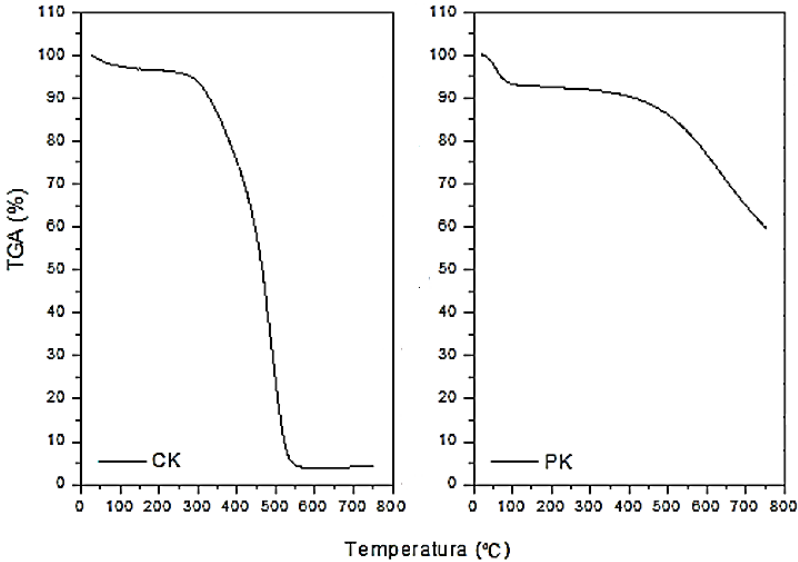
De acordo com Sousa et al. (2006), o primeiro evento corresponde a perda de massa referente à perda da água absorvida do biomaterial no intervalo de temperatura de 0 a 170 °C. No segundo evento ocorre à degradação da hemicelulose e celulose, termicamente menos estáveis que a lignina e ocorre no intervalo de temperatura de 170 °C a 350 °C. O terceiro evento corresponde a perda de massa com temperatura superior a 350 °C, havendo a quebra das ligações C-O e C-C, liberando CO e CO₂, acima de 400 °C há a formação de uma camada de grafite.

Figura 21 - Curva de TGA para a amostra pirolisada (PAI) e carbonizada (CAI), ambas ativadas com Al₂(SO₄)₃.



Fonte: O autor.

Figura 22 - Curva de TGA para a amostra pirolisada para a amostra pirolisada (PK) e carbonizada (CK), ambas ativadas com K_2CO_3 .



Fonte: O Autor.

Avaliando a Figura 21 e a Figura 22, observa-se que a presença dos agentes ativadores K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$ alteram consideravelmente a degradação térmica das amostras.

Nas amostras ativadas com K_2CO_3 representadas na Figura 22, verifica-se a degradação térmica concentrada em duas faixas de temperatura. A primeira até 100 °C, com uma perda de massa de 5 % referente a perda de umidade, e a segunda vai de 250 °C a 550 °C, cerca de 90 % para a amostra carbonizada e para a amostra pirolisada observa-se uma perda de 35 % de massa, em temperaturas acima de 350 °C. Perdas referentes a degradação dos materiais voláteis, lignina, celulose e hemicelulose.

Deng, Yang, Tang (2010) realizaram um estudo relacionado a produção de carvão ativado, a partir do talo de algodão, ativado com carbonato de potássio (K_2CO_3), e constataram que os sais de metais alcalinos funcionam como catalisadores da matriz carbonácea, durante o processo de gaseificação sob atmosfera inerte. No mecanismo de ativação

com K_2CO_3 , o mesmo foi reduzido em átomos de carbonos para formar K, K_2 , CO e CO_2 , ao atingir 800 °C (temperatura de ativação) o potássio se difundiu para a camada de carbono, aumentando a formação de poros.

Para a casca de banana observa-se que a amostra carbonizada estabiliza a perda de massa em torno de 500 °C aproximadamente e a para a amostra pirolisada, continua decaindo a massa em 800 °C.

Avaliando a amostra ativada com $Al_2(SO_4)_3$ a degradação térmica também ocorre em duas faixas de temperatura. A primeira ocorre até a 100 °C, nesta faixa ocorreu a perda de aproximadamente 10 % de massa para ambas amostras, a maior degradação verifica-se na segunda faixa de temperatura, cerca de 250 °C a 600 °C com perda de 85 % de massa para a amostra carbonizada e 350 °C a 630 °C, com cerca de 65 % de perda de massa para a amostra pirolisada. De acordo com Labsynth (2008), o Sulfato de Alumínio se decompõe de 60 °C a 200 °C, em torno de 60 °C perde água e desidrata-se a aproximadamente 200 °C e, em temperaturas superiores, perde SO_3 , tornando-se básico (CONSTANTINO, 2002).

Em relação ao processo de carbonização, as perdas de massa foram superiores ao processo de pirólise, a 500 °C, sendo a maior perda para a amostra ativada com K_2CO_3 , cerca de 75 %, e cerca de 60 % para a amostra ativada com $Al_2(SO_4)_3$. Estes dados não corroboram com os encontrados na no item 4.2, na Tabela 11, fato decorrido pelo tempo de execução das análises em laboratório que foram cerca de 15 minutos, enquanto que para a análise de TGA em atmosfera controlada, de oxigênio (O_2), foi de 45 minutos.

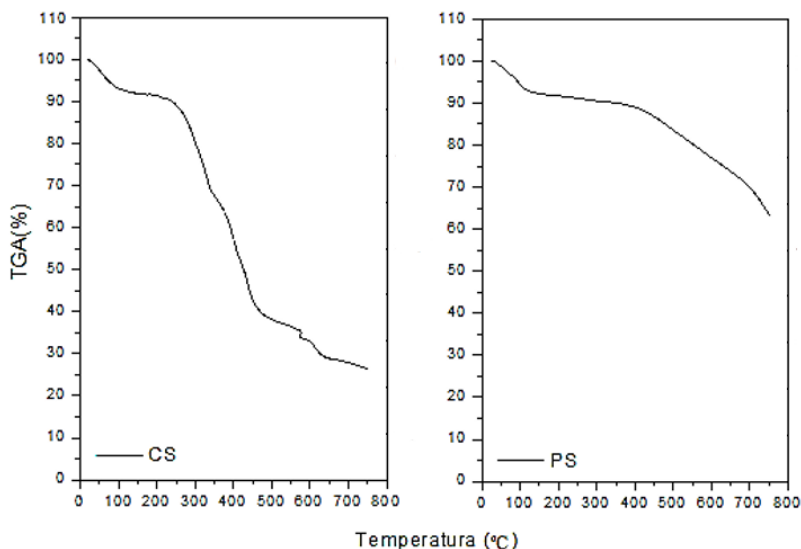
No processo de pirólise, as perdas de massa foram inferiores ao processo de carbonização a 500 °C, sendo maiores as perdas para a amostra ativada com $Al_2(SO_4)_3$, cerca de 40 %, e 20 % para a amostra ativada com K_2CO_3 , dados estes, como no processo de carbonização, não corroboram com as perdas relatadas na Tabela 11, pois o tempo de pirólise foi de 120 min, e o tempo de análise da TGA a 500 °C, em atmosfera controlada, de nitrogênio (N_2), foi de 45 minutos.

De acordo com Matos (2009), existem fatores que podem influenciar o aspecto das curvas de TGA que podem ser instrumentais e/ou ligados às características da amostra. Os fatores instrumentais, são: razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno. E os fatores relacionados às características da amostra são: tamanho de partículas; quantidade de amostra; solubilidade dos gases liberados na própria amostra; calor de reação; compactação da amostra; natureza da amostra; e condutividade térmica da amostra. É que o operador do equipamento tenha

conhecimento da ação destes fatores, para que se possa tirar o máximo proveito das curvas obtidas.

O maior percentual de material volátil (Tabela 11) para as amostras carbonizadas, ajuda a compreender este resultado, pois na análise de TGA, há a hipótese da ocorrência da volatilização destes compostos, contribuindo para a perda de massa, frente a um tempo de análise superior ao efetuado em laboratório, e para a amostra pirolisada, ocorreu o fato inverso, pois em laboratório, devido ao tempo de pirólise de 120 min, ocorreu maior volatilização destes compostos, fato que não ocorreu completamente na análise de TGA, que foi de 45 minutos em 500 °C. Os materiais voláteis são CO₂, NO₂, H₂, SO₂.

Figura 23 - Curva de TGA para a amostra pirolisada (PS) e carbonizada (CS), ambas sem ativação.



Fonte: O autor.

Para as amostras carbonizadas e pirolisadas, ambas sem ativação, observam-se três e dois estágios de degradação de temperatura, respectivamente. Para a amostra carbonizada o primeiro estágio é até 150 °C, com uma perda de 10 % de massa, referentes a perda de umidade, um segundo estágio de 250 °C a 450 °C, em torno de 60 % de perda, referente a perda de celulose, hemicelulose e parte da lignina, e um terceiro estágio com temperaturas acima de 600 °C, referente a

degradação do restante de lignina, sendo semelhante as perdas de massa obtidas para o material precursor (Figura 20).

Para a amostra pirrolisada, observam-se dois estágios apenas, o primeiro estágio é de 0 a 100 °C, com cerca de 10 % de perda de massa, referente a perda de umidade, e um segundo estágio com temperaturas acima de 400 °C, cerca de 30 % de perda de massa, referente a perda de hemicelulose, celulose e lignina.

A realização da análise de TGA para o material precursor é interessante para avaliar em qual temperatura ocorre a degradação máxima de composto, sendo assim foi possível avaliar que a temperatura utilizada nos processos de pirólise e carbonização, 500 °C atinge este objetivo, tendo em vista que a perda de massa acima desta temperatura é mínima.

Já para as amostras que passaram pelos processos de ativações químicas e físicas a análise de TGA possibilita avaliar em que temperatura a perda de massa foi máxima. Concluindo que a maior perda de massa, ocasionada pela degradação dos materiais voláteis, ocorre entre 500 e 550 °C, sendo a perda acima desta temperatura, mínima, corroborando com a temperatura utilizada nos processos de ativação física, 500 °C.

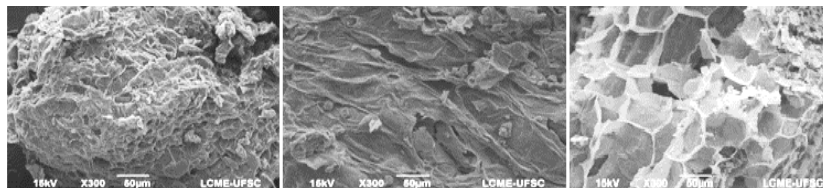
4.5 CARACTERIZAÇÃO

Este item apresenta a caracterização dos adsorventes preparados. Utilizou-se MEV para caracterização morfológica, enquanto que a caracterização textural foi realizada por isoterma de adsorção com N₂, e os resultados foram ajustados aos modelos de equilíbrio de BET e BJH. Também foi realizada a análise dos grupos funcionais, por meio da espectroscopia com infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

4.5.1 Caracterização morfológica

Visando verificar a presença de poros nas amostras, procedeu-se com a caracterização morfológica a partir das análises de MEV para o material precursor e amostras submetidas à ativação, pirólise e carbonização. As imagens apresentadas na Figura 24 representam a amostra precursora e as amostras obtidas por pirólise e carbonização sem ativação, utilizando a resolução de 300 vezes.

Figura 24 – MEV da amostra: (a) material precursor, (b) carbonizada sem ativação (CS), (c) Pirolisada sem ativação (PS)



(a)

(b)

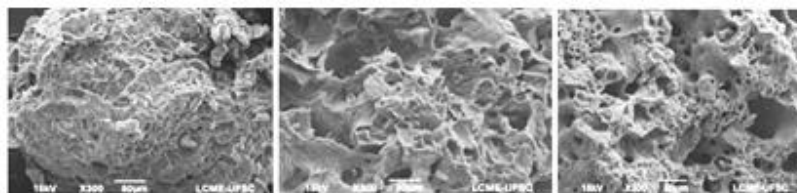
(c)

Fonte: O autor.

Comparando a Figura 24 (a) com as Figura 24 (b) e (c) é possível verificar que a pirólise e carbonização não ocasionaram grandes mudanças na estrutura do material precursor. Na amostra pirolisada observa-se alterações como a formação de uma estrutura semelhante a um favo de mel, causado em virtude da volatilização dos compostos.

Nenhumas das imagens de MEV apresentadas na Figura 24 revelaram poros na superfície, independente da variação do processo de obtenção (pirólise ou carbonização), o que levanta a hipótese que o processo de pirólise à vácuo e a carbonização não são suficientes para proporcionar porosidade na amostra a ponto de garantir uma efetividade de adsorção satisfatória. O cenário se modifica acrescentando a etapa de ativação. Nas Figuras 25 e 26 apresentam-se o MEV das amostras pirolisadas e carbonizadas, ativadas com K_2CO_3 , e as ativadas com $Al_2(SO_4)_3$ com ampliação de 300x. Utilizando a metodologia de análise MEV, as amostras ativadas foram as únicas que apresentaram poros na superfície, verificado visualmente as imagens.

Figura 25 – MEV da amostra: (a) material precursor, (b) carbonizada e ativada com K_2CO_3 e (c) pirolisada e ativada com K_2CO_3 .



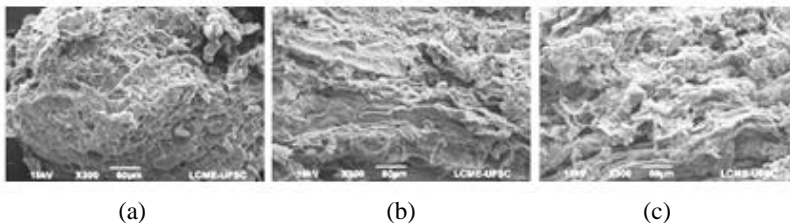
(a)

(b)

(c)

Fonte: O autor.

Figura 26 - MEV da amostra: (a) material precursor, (b) carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e (c) pirrolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.



Fonte: O autor.

A análise por MEV permitiu a visualização de macroporos e fendas. Observa-se a presença elevada de poros na superfície, para as amostras ativadas quimicamente com K_2CO_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em ambos os processos de pirólise e carbonização. Os poros superficiais apresentam geometria circular e dimensões variadas, na ordem de $50\ \mu\text{m}$. Em comparação entre as Figuras 25 e 26, é evidente observar que a ativação apresentou papel fundamental no desenvolvimento de poros do adsorvente.

As amostras ativadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, quando verificado visualmente, a formação de poros é inferior, em relação as amostras ativadas com K_2CO_3 .

A formação de um elevado número de poros superficiais circulares é uma característica do agente ativador K_2CO_3 , em estudos de Gurten et al. (2012) e Deng et al. (2010), respectivamente, para amostras de resíduos de chá e talos de algodão ativados quimicamente com K_2CO_3 , apresentaram morfologia de poros visualmente semelhantes ao presente trabalho.

Mangueira (2014) utilizou o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para ativar os resíduos do endocarpo do coco da Baía, e por meio da microscopia eletrônica de varredura verificou que a superfície dos carvões ativados quimicamente com sulfato de alumínio, evidenciavam um caráter com predominância de microporos.

4.5.2 Área superficial e volume de poros

Na Tabela 13 apresenta-se a caracterização textural dos adsorventes produzidos, com os valores obtidos para área superficial (S_{BET}), volume de mesoporos (V_{meso}), volume de microporos (V_{micro}) e o diâmetro dos poros.

Tabela 13 – Área BET e volume de poros para os adsorventes produzidos.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro dos poros (nm)
CS	0	0	0	0
CK	6,452	0,015	0,006	1,70
CAL	11,443	0,068	0,014	5,08
PS	7,516	0,017	0,007	1,53
PK	378,203	0,036	0,208	1,69
PAI	320,079	0,151	0,220	1,69
MP	3,859	0,007	0,005	1,53
Comercial	120,00	-	-	-

Legenda: PS = pirolisada sem ativação; PK = pirolisada e ativada com K₂CO₃; PAI = pirolisada e ativada com Al₂(SO₄)₃; CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K₂CO₃; CAL = carbonizada e ativada com Al₂(SO₄)₃; MP = matéria precursor (farinha de casca de banana); Comercial = Carvão ativado produzido pela empresa Bonechar.

Fonte: O autor.

Para a amostra CS, conforme verificado na Tabela 13, o equipamento não detectou a presença de área superficial e volume de poros. Pode-se atribuir este fato devido a carbonização ser em apenas 15 minutos, não tendo a coleta de bio-óleo que pode estar obstruindo os poros, bem como a não ativação, que aumenta a formação de compostos voláteis.

Analisando as amostras em relação a área superficial, observa-se que as amostras não ativadas possuem menor área superficial em relação as amostras ativadas, o que indica que a ativação química, contribuiu positivamente para a formação dos poros, pois o aumento da área superficial (S_{BET}) está diretamente ligada ao aumento na presença de poros (REIS, 2013).

Quanto aos processos de ativação física, as amostras pirolisadas, apresentaram área superficial cerca de 97 % maior que as amostras carbonizadas, sendo que para as amostras carbonizadas o sulfato de alumínio proporcionou maior área superficial e para as pirolisadas tanto o carbonato quanto o sulfato proporcionaram elevada área superficial, 378,20 m².g⁻¹ e 320,079 m².g⁻¹, respectivamente.

A análise de volume de poros indica a presença de um sólido predominantemente mesoporoso com exceção das amostras pirolisadas e ativadas com K₂CO₃ e Al₂(SO₄)₃, que apresentaram um volume de microporos maior em relação ao de mesoporos, sendo essa diferença

mais significativa para a amostra ativada com K_2CO_3 . Segundo Benaddi et al. (2000), os mesoporos favorecem a adsorção em fase líquida, muito úteis para tratamento de efluentes têxteis.

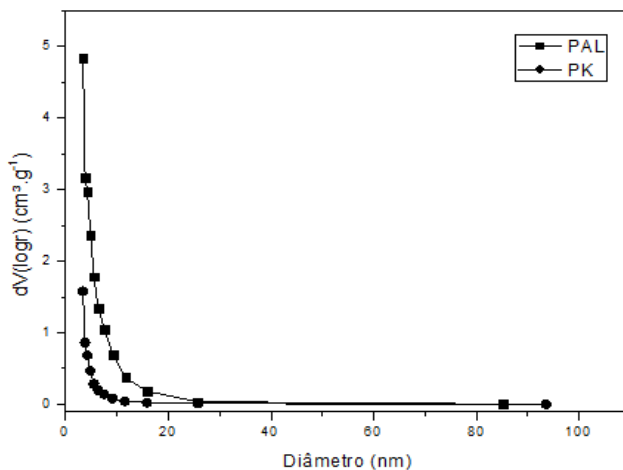
A maior área superficial apresentou valor de $378,203 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, para a amostra pirolisada e ativada com K_2CO_3 , o maior volume de meso e microporos foi verificado para a amostra pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)$, $0,151$ e $0,220 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Se comparar com o adsorvente comercial, que apresenta área superficial de $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, produzido pela empresa Bonechar (2017), o adsorvente PK apresenta área superficial cerca de 3,15 vezes superior e o adsorvente PAI, que apresentou a segunda maior área superficial, o valor é cerca de 2,6 vezes maior a do adsorvente comercial.

A distribuição do volume de poros, pelo modelo BJH, para as duas amostras que apresentaram a maior área superficial é apresentada na Figura 27. A distribuição decresce rapidamente até $11,5 \text{ nm}$ e $15,8 \text{ nm}$ para as amostras PK e PAI, respectivamente, após, as amostras se assemelham entre si. A presença de poros para ambas amostras vai até aproximadamente $15,8 \text{ nm}$, após este valor a distribuição é praticamente nula. A amostra PK apresenta maior volume de poros na região que vai de $0,28$ a $0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que para a amostra PAI esse valor é superior, vai de $3,16$ a $0,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

A amostra PAI possui maior volume de poros em relação a amostra PK, sendo que o maior volume de poros para a amostra PK encontra-se acima $7,5 \text{ nm}$ e para a amostra PAI encontra-se acima de $9,2 \text{ nm}$, o volume de macroporos (acima de 50 nm), é praticamente nulo para as duas amostras.

A amostras PAI apresenta ponto na faixa dos mesoporos, com volume de poros superior a amostras PK. Sendo assim espera-se que a amostra PAI apresente maior capacidade de remoção de corante nos testes de adsorção, pois a presença de mesoporos favorece a adsorção em meio líquido.

Figura 27 –Distribuição de volume de poros para a amostra pirolisadas e ativadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (PAL) e para a amostra pirolisada e ativadas com K_2CO_3 (PK).



Fonte: O autor.

O termo ativação química é usado para o tratamento da amostra com algum agente químico, podendo ser realizado antes ou depois do processo de pirólise. O agente ativador impregnado na partícula inibe a contração do material com o aumento da temperatura, o que proporciona uma melhor distribuição do volume dos poros (LILLO-RÓDENAS et al., 2001; LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010).

De acordo com a IUPAC, os macroporos apresentam largura maior que 50 nm, os microporos possuem largura menor que 2 nm, enquanto os valores intermediários são atribuídos aos mesoporos. A largura se refere a distância entre duas paredes opostas. Para poros de forma variável, a largura corresponde à menor distância entre as duas paredes.

O equipamento utilizado para caracterização textural, analisador NovWin da marca Quantachrome Instruments, é capaz de estimar o volume total de microporos a partir do ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich à isoterma de nitrogênio adsorvido em baixa pressão relativa. Segundo Yang (2003), a distribuição de volume de poros, entretanto é realizada por ajuste ao modelo de Barrett, Joyner e Halenda, que é aplicável somente para a avaliação de meso e macroporos.

Ainda na Figura 27 observa-se que o volume incremental de poros é maior na faixa de diâmetros até 10 nm, sendo máxima em torno de 3 nm que é o limite de detecção inferior do equipamento. A extrapolação dos dados no limite inferior das curvas indica uma característica predominantemente microporosa dos adsorventes. As curvas de distribuição de volume de poros para as amostras Carbonizadas e ativadas com K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$ e sem ativação, pirolisada sem ativação e material precursor, podem ser verificadas nas Figuras A.2 e A.3, respectivamente (Apêndice A).

Na Tabela 15 apresenta-se apenas os valores de área superficial, obtidos para as amostras estudadas, para fins de comparação com os dados encontrados na literatura, apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Áreas superficiais de adsorventes apresentados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura.

Precursor	Temperatura, tempo da pirólise	Agente ativador	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Referência
Endocarpo de coco Baía	780 °C, 120 min	$Al_2(SO_4)_3$	524	Mangueira (2014)
Erva-mate	500 °C, 120 min	Sem ativação	191	Gonçalves (2007)
Casca de amendoim	600 °C, 60 min	CO_2	402,6	Silva (2015)
Casca de nozes	650 °C, 120 min	$ZnCl_2$	427	De Costa (2015)
Borra de Café	600 °C, 120 min	K_2CO_3	997,59	Boligon (2015)

Fonte: O autor.

Tabela 15 - Áreas superficiais obtidas para os adsorventes produzidos.

Precursor	Temperatura, tempo	Agente ativador	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
PS	500°C, 120 min.	Sem ativação	7,516
PK	500°C, 120 min.	K ₂ CO ₃	378,203
PAI	500°C, 120 min.	Al ₂ (SO ₄) ₃	320,079
CS	500°C, 15 min.	Sem ativação	0
CK	500°C, 15 min.	K ₂ CO ₃	6,452
CAI	500°C, 15 min.	Al ₂ (SO ₄) ₃	11,443

Legenda: PS = pirolisada sem ativação; PK = pirolisada e ativada com K₂CO₃; PAI = pirolisada e ativada com Al₂(SO₄)₃; CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K₂CO₃; CAI = carbonizada e ativada com Al₂(SO₄)₃.

Fonte: O autor.

A área superficial encontrada para as amostras PAI e PK se situam em valor médio ao encontrado na literatura, sendo as demais amostras com valor de área superficial inferior as encontradas na literatura. Analisando as Tabelas 14 e 15, é possível comparar as áreas superficiais obtidas no presente trabalho com os dados disponíveis em outros artigos. As variações no valor da área superficial, são atribuídos a diversos fatores, como as características do precursor, mecanismo de pirólise e método de ativação utilizado.

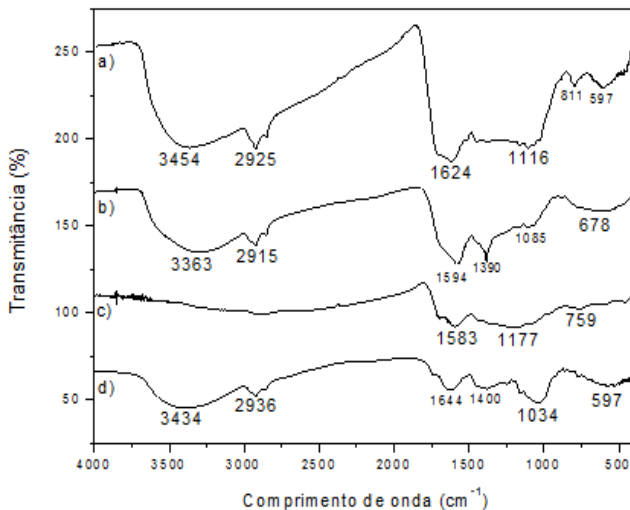
Ressaltando que a área superficial determina a quantidade de poros, porém não especifica o tipo de poro (mesoporos ou microporos), sendo que para a adsorção em meio líquido é interessante que se tenha maior número de mesoporos.

Com esta análise pode-se concluir que as amostras PAI e PK apresentaram maior área BET, sendo que a amostra PAI apresentou maior número de mesoporos.

4.5.3 Análise de grupos funcionais

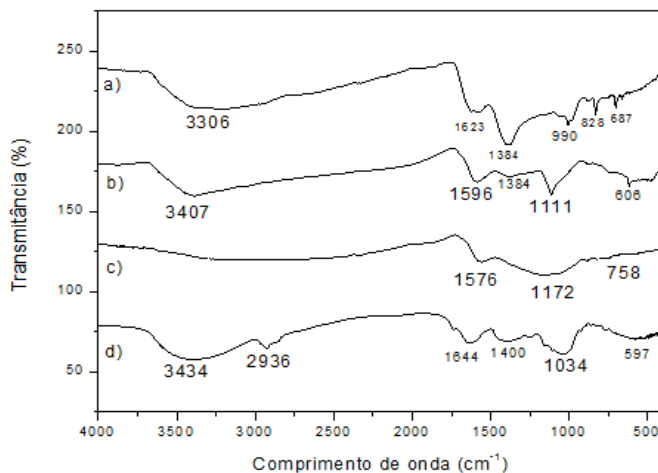
A identificação dos principais grupos funcionais presentes na superfície foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Foi possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra precursora, bem como a formação e a perda de grupos funcionais, separadamente, nas etapas de pirólise, carbonização e ativação. Os grupos funcionais são importantes pois influenciam o comportamento de adsorção. Os espectrogramas para cada amostra são apresentados nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 - Análises FTIR para as amostras: a) CAI; b) CS; c) CK; d) MP.



Legenda: CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; CAI = carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$; MP = material precursor.
Fonte: O autor.

Figura 29 - Análises FTIR para as amostras: a) PAI; b) PS; c) PK; d) MP.



Legenda: PS = pirolisada sem ativação; PK = pirolisada e ativada com K_2CO_3 ; PAI = pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$; MP = material precursor.
Fonte: O autor.

De acordo com Boniolo (2008) os principais grupos funcionais presentes na casca de banana (material precursor), estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Principais grupos funcionais presentes na casca de banana.

Banda de adsorção (cm^{-1})	Grupo Funcional	Função orgânica
3439	O-H	Alcoóis/Fenóis/Carbonila
1628	O-H	Hidroxila da Água
2933	C-H	Alcanos alifáticos
2847		
1741	C=O	Aldeídos/Ésteres/Cetonas
1053	C-O	Ésteres saturados, insaturados e aromáticos/Alcoóis

Fonte: Boniolo, 2008.

Sabe-se que a banana é rica em compostos fenólicos, dentre os quais o ácido ascórbico que está no grupo dos ácidos orgânicos (ácido acético, ascórbico, cítrico, graxos e láctico) (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004). Está presente no material precursor, na banda em aproximadamente 3439 cm^{-1} (BONIOLO, 2008).

Analisando as amostras carbonizadas e ativadas com K_2CO_3 (CK e PK) nas duas figuras, percebe-se o desaparecimento da banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} , e a conservação da banda em aproximadamente 1632 cm^{-1} . De acordo com Boligon (2015), que obteve resultados semelhantes, ativando a borra de café solúvel com K_2CO_3 , sugere que houve alteração da superfície química do mesmo, tornando-o mais hidrofóbico. Resultado atribuído ao desaparecimento de bandas características de estiramento C-H (2900 cm^{-1}) e a conservação da banda, que pode ser atribuída a vibrações de anéis aromáticos (1632 cm^{-1}), conferindo ao material a propriedade de ser utilizado para a adsorção de compostos apolares como, por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Este fato influenciou diretamente nos resultados de adsorção, pois concluiu que não foi satisfatória a adsorção de azul de metileno, conforme esperado, devido à influência da superfície química que se tornou mais hidrofóbica.

De acordo com dados obtidos por Boniolo (2008), sugere-se que os principais grupos responsáveis pela adsorção do corante azul de metileno pela casca de banana sejam os grupos carbonila e hidroxila. Estes estão presente em toda estrutura de carboidrato da casca de banana na forma de celulose, hemicelulose, lignina e derivados que totalizam uma carga negativa favorável para fixação dos íons metálicos de carga positiva.

A banda de adsorção em torno de 1061 cm^{-1} é atribuída a presença de lignina e hemicelulose, biomassa como palha de arroz também apresentaram essa banda (FÁVARO et al., 2006).

A celulose apresenta bandas de absorção em torno de 1628 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} referentes as moléculas de hidroxila da água (D'ALMEIDA et al., 2005). As bandas na região de 2967 a 2843 cm^{-1} podem ser relacionadas aos grupos CH-OH, -CH e -CH₂ de grupos alifáticos que também são característicos da estrutura da celulose, segundo Cruz (2009) e Gouveia (1999).

As principais bandas de adsorção para lignina ocorrem em torno de 3500 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} (HO, MCKAY, 1998).

Em relação a presença dos grupos responsáveis pela adsorção do corante azul de metileno, pode-se verificar por meio das Figuras 28 e 29, a presença destes grupos nas seis amostras de adsorventes produzidos, bem como no material precursor.

Os picos de transmitância entre 1000 a 1400 cm^{-1} , são característicos para a vibração de ligações C-O em grupos ésteres, éteres, fenóis, lactonas, ácidos carboxílicos e anidridos carboxílicos, e estão presente em todas as amostras (MA; OUYANG, 2013; MÉNDEZ et al., 2005).

Abaixo de 1000 cm^{-1} é situada a zona *fingerprint*, picos nesta área estão sujeitos a erros relacionados às vibrações oriundas da deformação angular das moléculas, porém esta área pode indicar a presença de grupos funcionais de fosfato e enxofre, foram identificados nas três amostras (GULNAZ; KAYA; DINCER, 2006; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Em relação a análise de FTIR e grupos funcionais, as amostras ativadas com K₂CO₃ apresentaram alterações na superfície, tomando-as hidrofóbicas, resultado que irá interferir nos testes de adsorção, reduzindo a remoção de corante, mesmo apresentando os grupos funcionais importantes na adsorção de azul de metileno. Já para as demais amostras espera-se que a amostras pirolisada e ativada com Al₂(SO₄)₃ (PAI) apresente os maiores resultados de adsorção, pois esta amostra já vem apresentando resultados positivos nas demais análises.

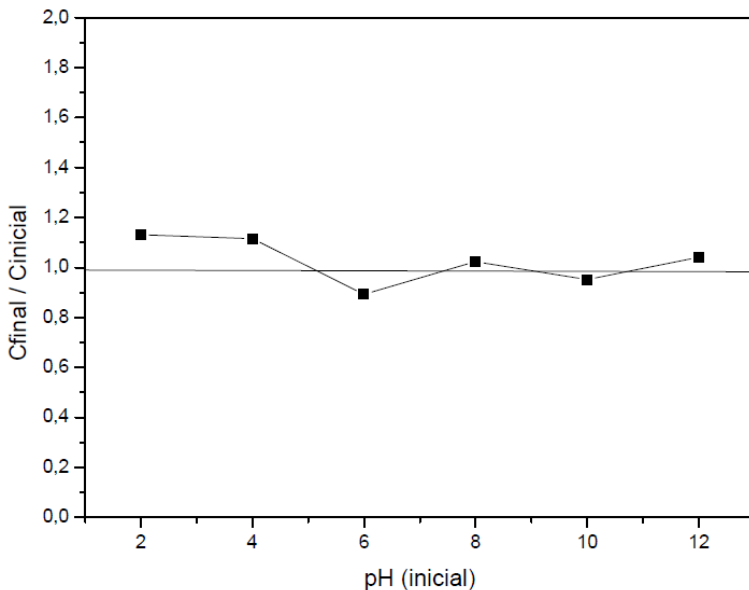
4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados a partir de experimentos sequenciais variando os fatores, pH da solução e concentração de adsorvente. A partir da otimização das variáveis e escolha do melhor adsorvente, foram realizados ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção com corante Azul de Metileno.

4.6.1 Teste de precipitação de corante

Para proceder com os ensaios de adsorção, inicialmente foi realizado um experimento na ausência de adsorvente para verificar se ocorre a precipitação de corante em diferentes valores de pH. A concentração inicial de corante foi de 40 mg.L^{-1} , o teste foi conduzido por 10 horas e em temperatura ambiente, de acordo com metodologia de Rivas (2006). O resultado é apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Relação entre a concentração final e inicial de corante em ausência de adsorvente, para diferentes valores de pH.



Fonte: O autor.

Considerando que a relação de concentração de corante final e inicial se manteve próximo de 1, pode-se dizer que não ocorre precipitação para a faixa de pH de 2 a 12. Os resultados deste experimento confirmam que a remoção de corante nos ensaios de adsorção ocorreu em virtude do fenômeno de adsorção, sem competição com precipitação.

4.6.2 Efeito do tipo de adsorvente e pH de adsorção

Os testes iniciais de adsorção se concentraram em determinar a influência do pH, além de identificar quais os melhores adsorventes para o tratamento de efluentes têxteis. Foram avaliadas inicialmente, três condições de pH. A Figura 31 apresenta o percentual de remoção de corante, em cada pH, dos seis adsorventes produzidos, comparando com o adsorvente comercial (Carbano 119). Este ensaio foi realizado em pH 4, 6,5 e 9, utilizando 40 mg.L⁻¹ de corante Azul de Metileno e 3 g.L⁻¹ de cada adsorvente.

Observando a Figura 31, observa-se que há pequena variação no percentual de remoção de corante Azul de Metileno, entre os três valores de pH estudados, exceto para as amostras sem ativação (PS e CS), que apresentaram maior percentual de remoção em pH 4. Porém estas amostras, sem ativação, apresentaram os menores percentuais de remoção de corante em relação as demais, ressaltando a importância da ativação.

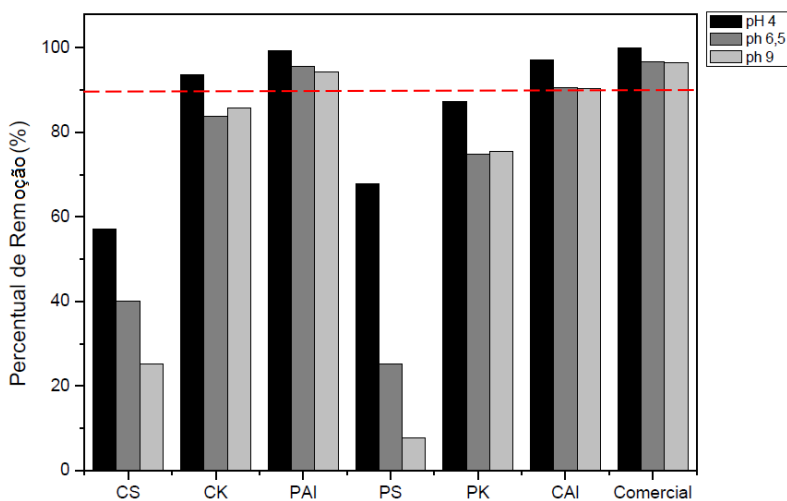
A amostra pirolisada e ativada com Al₂(SO₄)₃ apresentou maior percentual de remoção de corante, acima de 90 %, próximo ao adsorvente comercial. Avaliando os dados obtidos, para estas amostras, na análise de área superficial, por meio do método BET, no item 4.5.2, mencionado anteriormente, a presença de mesoporos favorece a adsorção em fase líquida, sendo muito úteis para tratamento de efluentes têxteis. Também apresentaram menor teor material volátil e maior teor de carbono fixo, no item 4.3, resultado que favorece maior percentual de remoção de corante, em especial o azul de metileno de acordo com Okeola e Odebunmu (2010).

Orfão et al. (2006) afirma que o pH da solução exerce um papel importante no processo uma vez que influencia na carga da superfície do adsorvente e conseqüentemente na intensidade das interações eletrostáticas entre a superfície e as moléculas de corante.

Em relação as amostras ativadas com K₂CO₃, tanto a carbonizada quanto a pirolisada, apresentaram percentuais de remoção inferiores as ativadas com Al₂(SO₄)₃. Resultado atribuído a alteração da superfície

química destas amostras, tornando-as mais hidrofóbicas. De acordo com a discussão feita no subitem 4.5.3, o resultado é atribuído ao desaparecimento de bandas características de estiramento C-H (2900 cm^{-1}), influenciando diretamente na redução da capacidade de adsorção.

Figura 31 –Capacidade de adsorção no equilíbrio para cada adsorvente produzido em temperatura ambiente, pH = 4, 6,5 e 9, 40 mg.L^{-1} de corante azul de metileno e 3 g.L^{-1} de adsorvente.

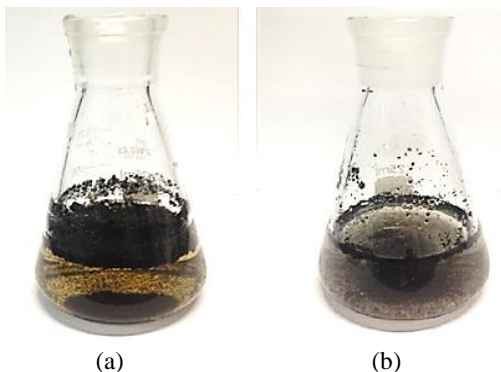


Legenda: PS = pirolisada sem ativação; PK = pirolisada e ativada com K_2CO_3 ; PAI = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; CAI = carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fonte: O autor.

Na Figura 32 estão representadas as amostras sem ativação química, somente ativadas fisicamente, por meio de carbonização e pirólise. Esta solução foi elaborada com 100 mL de água destilada e 3g/L de amostra de adsorvente, constatando que as amostras liberaram compostos que alteraram a coloração das soluções, fato que acarretou no descarte das mesmas, para as próximas etapas, bem como o resultado da baixa capacidade de adsorção.

Figura 32 – Amostras: (a) Carbonizada sem ativação; (b) Pirolisada sem ativação.



Fonte: O autor.

Freitag (2013) produziu material adsorvente a partir da rama de mandioca, utilizando o azul de metileno nos testes de adsorção, avaliando a influência do efeito do pH. Indicou que quando a solução estava próxima de seu pH natural (5,5), ocorreu maior adsorção devido a inexistência de íons em solução. Já em pH 8 a adsorção também foi favorecida devido ao caráter catiônico do Azul de Metileno, pois em meio alcalino, ocorre a ativação dos sítios ativos do adsorvente, favorecendo o caráter aniônico do mesmo, aumentando as interações eletrostáticas entre estes e os grupos de caráter catiônico do corante. Concluiu que a maior adsorção do Azul de Metileno na rama da mandioca ocorre em pH 5 e 8.

Com os resultados obtidos nesta análise, verificou-se que as amostras CAL e PAI apresentaram maior percentual de remoção de corante, sendo escolhidas para continuar os testes de adsorção.

Em relação aos valores de pH analisados, não se observa grande dependência entre pH e percentual de remoção de corante, pois nas três situações (pH 4, 6,5 e 9) as amostras apresentaram percentual de remoção próximos. Porém em pH 4 o percentual de remoção foi cerca de 6,37 % e 5,11 % maior em relação ao pH 9, respectivamente para as amostras CAL e PAI.

Comparando com resultados obtidos por Freitag (2013), em pH 4,0 a adsorção pode ser favorecida devido à proximidade como pH natural do azul de metileno (5,5), porém em pH alcalino essas amostras apresentaram maior percentual de remoção em relação as demais, pois

em pH alcalino favorece o carácter catiônico do corante, ressaltado que a casca de banana apresenta o carácter aniônico.

4.6.3 Ponto de Carga Zero

O PCZ é o valor de pH da solução no qual a carga de superfície do adsorvente se torna nula. O seu valor é dependente dos diferentes grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (YANG, 2003).

Conforme metodologia apresentada na seção 3.4.4, o valor do PCZ é o valor do pH inicial onde a curva corta o eixo da abcissa. O valor encontrado para os adsorventes encontra-se descrito na Tabela 17. Os valores encontrados significam que a superfície é positivamente carregada para soluções em pH abaixo dos valores encontrados e negativamente carregada em pH acima dos valores encontrados. Utilizando o valor de pH igual ao PCZ, não ocorre dissociação de compostos do adsorvente, permanecendo o pH inicial.

Tabela 17 – Relação do ponto de carga zero encontrado para cada amostra.

Amostras	PCZ
PS	9
PK	7,25
PAI	7,25
CS	6,5
CK	4
CAI	4
Comercial	6

Legenda: PS = pirolisada sem ativação; PK = pirolisada e ativada com K_2CO_3 ; PAI = pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$; CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; CAI = carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$.

Fonte: O autor.

Esta definição é importante para avaliar se o adsorvente é adequado para o processo de adsorção. Considerando que o presente estudo utiliza o corante catiônico, Azul de Metileno, a adsorção será favorável em pH de solução acima dos valores encontrados para o ponto de carga zero.

Os gráficos referentes ao ponto de carga zero de cada amostra estão apresentados no Apêndice A, Figuras A.4, A.5 e A.6.

4.6.4 Definição das condições para os testes de adsorção

Para as etapas de adsorção, cinética e isoterma, foram definidos parâmetros de pH, temperatura e adsorventes com maior capacidade de remoção de corantes azul de metileno. Na Tabela 18 apresentam-se as amostras selecionadas.

Tabela 18 – Amostras que apresentaram maior percentual de remoção de corante, azul de metileno, no item 4.5.2

Adsorvente	Representação
Carbonizado e ativado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	CAI
Pirolisado e ativado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	PAI

Fonte: O Autor.

O teste da seção 4.6.2 foi importante para selecionar as amostras que apresentaram maior percentual de remoção de corante para seguir com os testes de adsorção. Os adsorventes carbonizados e pirolisados, ambos ativados com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentaram maiores percentuais de remoção de corante, resultado que levou a seleção dos mesmos para os testes de adsorção.

O alto teor de carbono fixo (CF) foi mais um fator relevante para a escolha destas amostras, sendo os teores de carbono fixo (CF), de acordo com a Tabela 12, na seção 4.3, 89,05 %, e 81,68 %, para as amostras PAI e CAI, respectivamente.

E o teste de PCZ (seção 4.6.3) foi importante para definir o pH para os próximos testes, tendo em vista que para o corante Azul de Metileno indica-se utilização de pH na faixa superior ao valor encontrado no PCZ, devido ao seu caráter catiônico (DASSOLER, 2013).

Sendo o Ponto de Carga Zero (PCZ) das amostras selecionadas, 4 e 7,25, optou-se por padronizar um valor de pH superior a esta faixa, escolhido pH 9 para os testes. Também avaliando o teste referente ao tipo de adsorvente e pH de adsorção, abordado no subitem 4.6.2, o percentual de remoção de corante foi superior a 90 % a pH 9 para ambas amostras selecionadas.

Oliveira (2013), avaliou a capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções de caulinita, e constatou que a adsorção máxima foi em pH 9.

Outro fator determinante para a escolha do pH 9, está relacionado ao estudo feito por Hart (1994), o qual caracterizou os efluentes nos

setores da indústria têxtil, constatado que o pH final é alcalino, na faixa de 8-10 para fios acrílicos, nylon e algodão, 9-11 para malhas 100 % algodão com baixo percentual sintético, 8-11 para tecido plano 100 % algodão, 8-10, tecido plan.2 o, seda, viscose e acetato.

Braile e Cavalcanti (1993), também descrevem o fluxograma do processamento de tecido de algodão e sintéticos, bem como o pH dos efluentes gerados durante o processo, e observou que em dez etapas de produção com liberações de efluente, quatro delas apresentaram pH de neutro a alcalino e nas outras seis etapas o pH é alcalino.

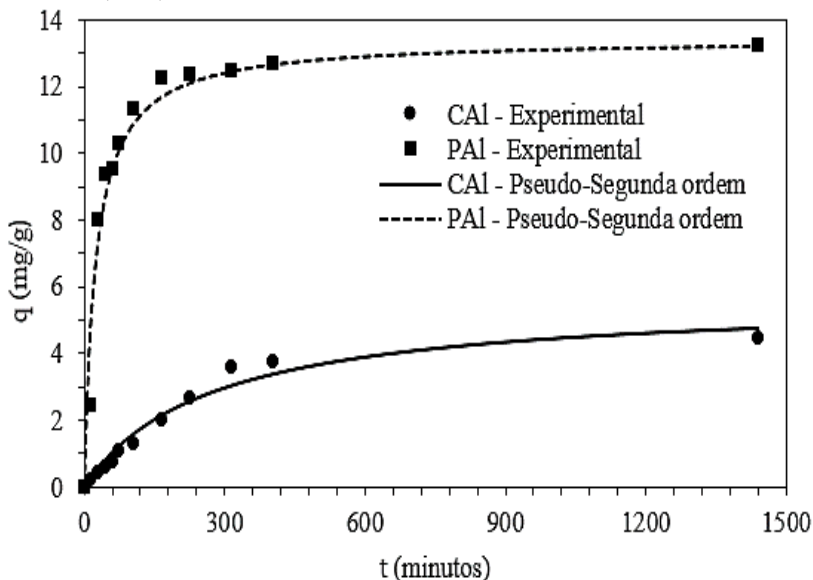
Tendo vista estes estudos, considerando que o objetivo deste trabalho, é utilizar este material adsorvente para tratamento de efluente têxtil, sendo eficiente a adsorção em pH 9, não se faz necessária a correção do pH, evitando maiores gastos com reagentes. E a temperatura selecionada foi 25 °C de acordo com estudos realizados por Correia (2017).

4.6.5 Cinética de Adsorção

O processo de adsorção envolve fenômenos de resistências à transferência de massa e calor que limitam a taxa de adsorção. Deste modo, os modelos cinéticos de adsorção permitem descrever a taxa de captura do adsorvato pelo adsorvente, parâmetro importante para o controle do tempo de residência de um determinado sistema de adsorção.

Os estudos cinéticos foram realizados para os adsorventes CAI (carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e PAI (pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), em solução de corante Azul de Metileno, em condições avaliadas anteriormente (3 g.L^{-1} de adsorvente, pH 9 e temperatura de 25 °C). A Figura 33 apresenta a cinética de adsorção obtida para os adsorventes PAI e CAI, no gráfico estão inseridos os pontos experimentais, junto ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem, que obteve melhor ajuste. O ajuste ao modelo de Pseudo-primeira ordem pode ser observada no Apêndice A (Figura A.7).

Figura 33 – Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno (pontos experimentais, e modelo de Pseudo-segunda ordem) para os adsorvente PAI e CAI, em pH 9, 40 mg.L⁻¹ de corante, 3 g.L⁻¹ de adsorvente, a temperatura ambiente (25°C).



Legenda: PAI = pirolisada e ativada com Al₂(SO₄)₃; CAI = carbonizada e ativada com Al₂(SO₄)₃.

Fonte: O autor.

Analisando a Figura 33, indica uma elevada velocidade de adsorção inicial para as amostras. Observa-se que o equilíbrio para os adsorventes PAI e CAI, é alcançado em 400 min de adsorção. A quantidade adsorvida no equilíbrio, apresentou valores iguais a 5,68 e 13,44 mg.g⁻¹ para as amostras CAI e PAI respectivamente.

Na Tabela 19, podem ser visualizados os dados cinéticos relativos ao ajuste dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem. Em comparação entre os modelos, o melhor ajuste para os adsorventes foi o modelo de Pseudo-segunda ordem, de acordo com o valor do coeficiente de determinação próximo a 1.

Tabela 19 – Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem.

Pseudo-primeira ordem				
Amostras	q_e (mg.g⁻¹)	k₁·10⁻³ (min⁻¹)	R²	
CAI	4,61	3,8	0,96	
PAI	13,21	7,3	0,82	

Pseudo-segunda ordem				
Amostras	q_e (mg.g⁻¹)	k₂·10⁻⁴ (g.mg⁻¹.min⁻¹)	h·10⁻² (mg.g⁻¹.min⁻¹)	R²
CAI	5,68	6,46	2,08	0,96
PAI	13,44	30,9	55,89	0,99

Legenda: PAI = pirolisada e ativada com Al₂(SO₄)₃; CAI = carbonizada e ativada com Al₂(SO₄)₃.

Fonte: O autor.

O resultado apresentado para a amostra CAI (5,68 mg.g⁻¹) demonstrou-se similar ao encontrado na literatura, determinados por Bugiereck et al. (2013) (7,43 mg.g⁻¹), que utilizou parâmetros semelhantes ao do trabalho em questão. Já para a mostra PAI, que aparentou um valor de q_e mais elevado, 13,44 mg.g⁻¹, assemelha-se ao encontrado por Boniolo, 11,50 mg.g⁻¹ (2008), ambos autores, estudaram o mesmo material precursor, casca de banana.

Batista et al. (2012) estudou a remoção de Pb III em efluentes utilizando diversas biomassas de adsorventes, dentre eles a casca de abacaxi, e obteve 13,106 mg.g⁻¹ de remoção de soluto por grama de adsorvente.

Estes comparativos demonstram que as condições de pH, espécie de adsorvatos, natureza do adsorvente e ativador químico, interferem diretamente nos resultados, positiva ou negativamente.

O presente estudo feito com a casca de banana, é de grande importância, pois é um resíduo encontrado em grande quantidade no país, o qual não possui destino final definido, e com este estudo percebe-se grande potencial de utilização como adsorvente para remoção de poluentes, tendo em vista os valores próximos aos encontrados na literatura. Sendo a casca de banana um resíduo abundante, o adsorvente torna-se mais barato em relação aos comerciais.

O ajuste do modelo de Pseudo-segunda ordem para os adsorventes, indica que pelo menos uma etapa controla a velocidade da

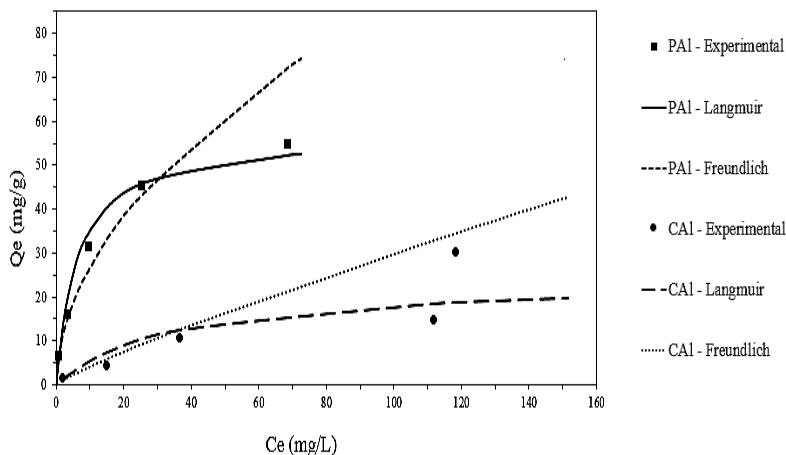
reação, o fenômeno de adsorção na superfície, proposta por esse modelo.

4.6.6 Equilíbrio de Adsorção

A relação de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente também é conhecida como isoterma de adsorção. Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados para os adsorventes CAI (carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e PAI (pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), em solução de corante Azul de Metileno, para as condições previamente avaliadas (3 g.L^{-1} de adsorvente, pH 9 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$), durante 24 h sob agitação horizontal (100 rpm), em banho termostático.

Na Figura 34 apresenta-se o gráfico com os pontos experimentais e o ajuste de cada curva aos modelos de Langmuir e Freundlich para os adsorventes CAI (carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e PAI (pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Figura 34 – Curvas de equilíbrio de adsorção para os adsorventes CAI e PAI, em pH 9, 40 mg.L^{-1} de corante Azul de Metileno, 3 g.L^{-1} de adsorvente.



Legenda: PAI = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CAI = carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fonte: O autor.

Conforme observado nas Figura 34, os modelos conseguiram descrever o comportamento das curvas experimentais. Observa-se que a capacidade máxima de adsorção foi atingida em uma concentração de

equilíbrio próxima a $142,24 \text{ mg.L}^{-1}$ e $68,53 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, para os adsorventes CAI e PAI. Em consulta aos dados experimentais, as capacidades máximas de adsorção nestes casos foram de 19,54 e $54,87 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Na Tabela 20 apresentam-se os valores ajustados para os parâmetros de Langmuir e Freundlich. O coeficiente de determinação indica que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para todas as curvas, apenas a amostras do adsorvente Carbono 119 apresentou um valor inferior ao modelo de Freundlich, porém, considerando que o fator de separação R_L definido por Hall et al. (1966), está situado entre 0 e 1, para toda a concentração de equilíbrio avaliada, significa que a isoterma é favorável em todas as curvas.

O valor da constante de Langmuir apresentado na Tabela 20 foi maior para a adsorvente PAI, o que indica que a isoterma é mais favorável para este adsorvente. Para baixas concentrações de equilíbrio em fase líquida, a curva referente a adsorvente PAI, apresenta ótima capacidade de adsorção, entretanto atinge a saturação em concentração inferior, comparado com as demais curvas, adsorvente CAI e Comercial (Carbono 119).

Tabela 20 – Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir, para os adsorventes CAI, PAI e Carbono 119.

Freundlich			
Amostras	n	K_f (mg.g^{-1}).(L.mg^{-1}) ^{1/n}	R ²
CAI	1,155	0,553	0,89
PAI	1,946	8,224	0,97
Carbono 119	3,888	22,70	0,94
Langmuir			
Amostras	q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R ²
CAI	24,45	0,028	0,96
PAI	56,82	0,163	0,98
Carbono 119	68,02	0,237	0,88

Legenda: PAI = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CAI = carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; Carbono 119 = adsorvente comercial.

Fonte: O autor.

A capacidade máxima de adsorção em monocamada obtida a partir do ajuste ao modelo de Langmuir foi de 24,45 e 56,82 mg.g⁻¹ para os adsorventes CAI e PAI, respectivamente. Estes valores estão próximos daqueles obtidos experimentalmente, o que indica a boa adaptação do modelo utilizado.

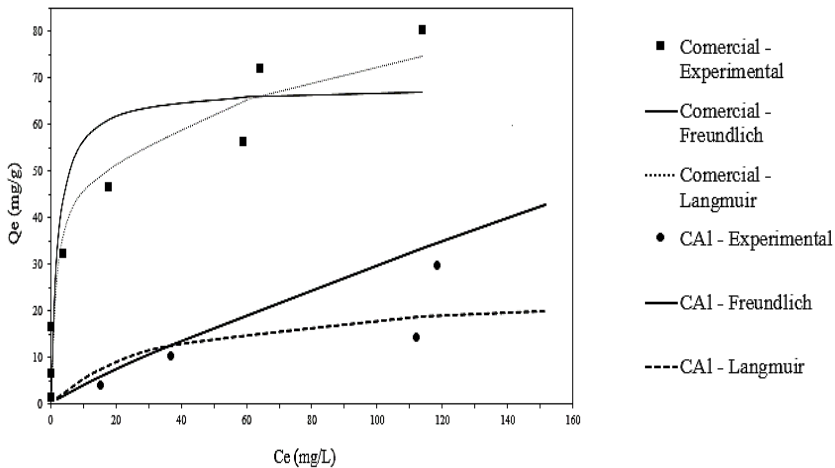
O ajuste ao modelo de Langmuir indica que o adsorvente é formado por sítios energeticamente equivalentes. O ajuste ao modelo de Freundlich para o adsorvente PAI, considera o adsorvente como uma superfície heterogênea e fornece uma relação de equilíbrio baseado em adsorção multicamada (FREUNDLICH, 1906). De acordo com Kalavathy et al. (2005), é muito útil para ajustar aos dados de sistema de adsorção física, particularmente para soluções líquidas.

As Figuras 35 e 36 relacionam as curvas de equilíbrio de adsorção obtidas para os adsorventes CAI e PAI, a curva obtida para o adsorvente comercial, Carbone 119.

As isotermas de equilíbrio para os adsorventes PAI e comercial apresentaram resultados próximos. A capacidade máxima de adsorção obtida pelo método de Langmuir foi de 56,82 e 68,02 mg.g⁻¹ para o adsorvente PAI e comercial, respectivamente. Esses valores representam que o adsorvente comercial, apresentou capacidade máxima de adsorção apenas 16% acima do adsorvente PAI. Sendo esta diferença mínima, tendo em vista que o adsorvente PAI foi produzido a partir de um resíduo abundante no país o que tonaria o valor comercial do mesmo reduzido em relação aos adsorventes existentes no mercado.

Em relação ao adsorvente CAI, os resultados não foram tão bons, a capacidade máxima de adsorção obtida pelo método de Langmuir foi de 24,45 mg.g⁻¹. Com esses dados conclui-se que o adsorvente com melhores resultados, frente a comparação feita com o adsorvente Comercial, foi a amostra pirolisada e ativada com Al₂(SO₄)₃, denominada PAI.

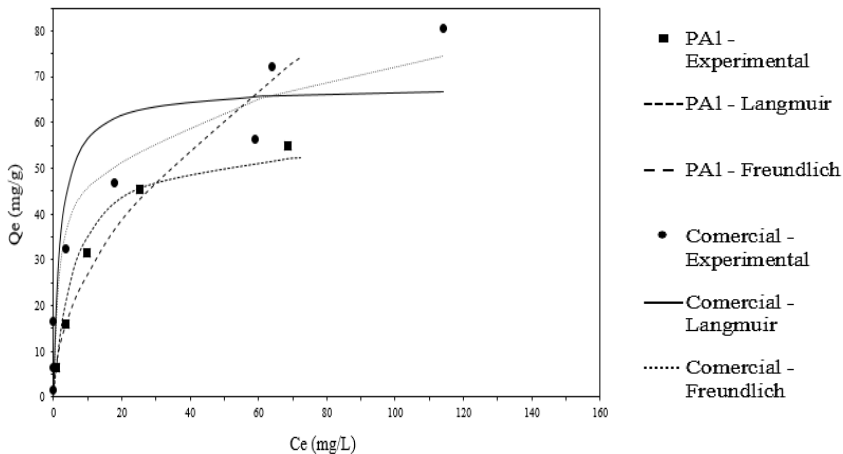
Figura 35 – Curvas de equilíbrio de adsorção, para 3g.L^{-1} de adsorvente CAI e Carbono 119, em pH9, 40 mg.L^{-1} de corante Azul de Metileno, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Legenda: CAI = carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; Carbono 119 = adsorvente comercial.

Fonte: O autor.

Figura 36 - Curvas de equilíbrio de adsorção, para 3g.L^{-1} de adsorvente PAI e Carbono 119, em pH9, 40 mg.L^{-1} de corante Azul de Metileno, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Legenda: PAI = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; Carbono 119 = adsorvente comercial.

Fonte: O autor.

4.6.7 Cinética e Isoterma para o adsorvente PAI em 45°C

Diante dos resultados obtidos pela cinética e isoterma de adsorção, nos itens 4.6.5 e 4.6.6, respectivamente, observou-se que o adsorvente PAI (pirolisado e ativado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) apresentou maior capacidade de adsorção, então realizou-se um teste cinético e isotérmico a 45 °C para avaliar os resultados e posteriormente calcular os parâmetros termodinâmicos, apresentados no item 4.6.8. Mantiveram-se os parâmetros, pH 9 e 3 g.L^{-1} de adsorvente, durante 24 horas em shaker de agitação horizontal (110 rpm).

4.6.7.1 Cinética

Comparando os modelos, na Tabela 21, os maiores valores foram atribuídos ao modelo de Pseudo-segunda ordem, indicando apresentar melhor ajuste. Processo de adsorção envolve uma série de resistências a transferência de massa e calor que limitam a taxa de adsorção, a velocidade inicial da adsorção diminui com o aumento de temperatura, do mesmo modo que as constantes cinéticas relativas a velocidade de adsorção, k_1 e k_2 . Hameed e Rahman (2008), relatam que a solubilidade do corante, aumenta com a temperatura, ocasionando a diminuição de interação com o adsorvente, tornando mais lenta a etapa de adsorção.

Tabela 21– Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem, para as amostras PAL, em temperatura de 45 °C e 25 °C.

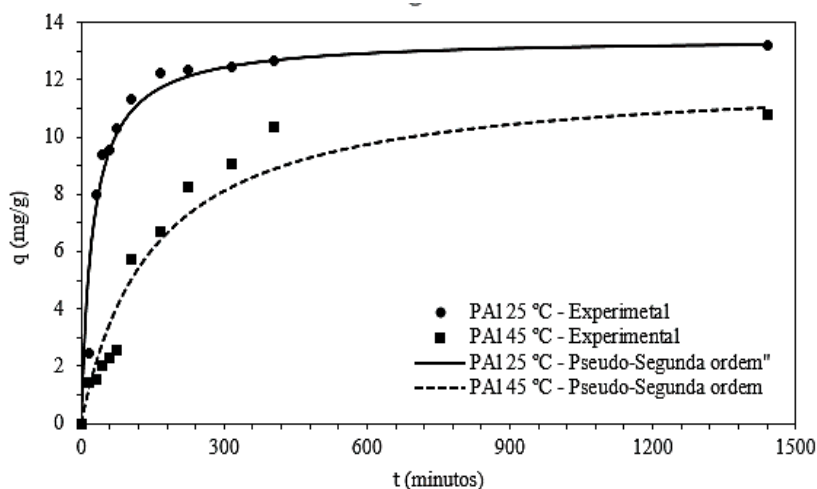
Pseudo-primeira ordem					
Amostras	q_e (mg.g^{-1})	$k_1 \cdot 10^{-3}$ (min^{-1})	R^2		
PAI-25°C	13,21	7,30	0,82		
PAI-45°C	10,81	7,30	0,96		
Pseudo-segunda ordem					
Amostras	q_e (mg.g^{-1})	$k_2 \cdot 10^{-4}$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$h \cdot 10^{-2}$ ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	
PAI-25°C	13,44	30,9	55,89	0,99	
PAI-45°C	12,19	5,46	8,11	0,96	

Legenda: PAI = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fonte: O autor.

A análise gráfica da Figura 37 indica uma elevada velocidade de adsorção inicial, em especial para a amostra PAI - 25 °C. Para ambas as curvas pode ser observado que o equilíbrio é alcançado nos primeiros 400 min de adsorção. A quantidade adsorvida no equilíbrio, apresentou valores iguais a 13,44 e 12,19 mg.g⁻¹ para as temperaturas de 25 e 45 °C, respectivamente. O ajuste para o modelo de Pseudo-primeira ordem pode ser verificada no Apêndice A (Figura A.8).

Figura 37 -Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno para os adsorvente Pirolisado e ativado com Al₂(SO₄)₃ em teste de 45 °C e 25 °C, pH 9, 40 mg.L⁻¹ de corante, 3 g.L⁻¹ de adsorvente.



Legenda: PAI = pirolisada e ativada com Al₂(SO₄)₃.

Fonte: O autor.

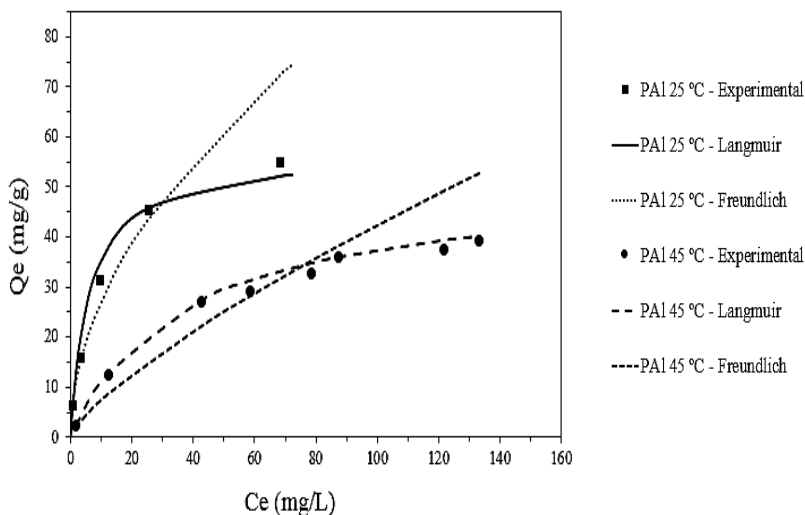
O ajuste do modelo de Pseudo-segunda ordem para o adsorvente em ambas temperaturas de 25 °C indica que ocorre o fenômeno de adsorção na superfície.

4.6.7.2 Isoterma

Conforme observado na Figura 38, o aumento da temperatura ocasionou a perda da capacidade de adsorção característico, de um processo exotérmico. Também pode ser observado que os modelos conseguiram descrever o comportamento das curvas. A adsorção em 45 °C atingiu capacidade máxima em uma concentração de equilíbrio

próxima de $121,72 \text{ mg.L}^{-1}$, e a adsorção em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ atingiu capacidade máxima em uma concentração de equilíbrio próxima de $68,53 \text{ mg.L}^{-1}$. Em consulta aos dados experimentais a capacidade máxima de adsorção nestes casos foram $23,88$ e $54,87 \text{ mg.g}^{-1}$.

Figura 38 - Curvas de equilíbrio de adsorção, para 3 g.L^{-1} de adsorvente PAI, em pH9, 40 mg.L^{-1} de corante Azul de Metileno, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$.



Legenda: PAI = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fonte: O autor.

Na Tabela 22 são mostrados os valores ajustados para os parâmetros de Langmuir e Freundlich. O coeficiente de determinação indica que o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste para o adsorvente a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e para o adsorvente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, o melhor ajuste foi utilizado o modelo de Langmuir, ressaltado que a diferença entre os valores do coeficiente de determinação foi pequena.

Tabela 22 - Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir, para o adsorvente PAI.

Freundlich			
Amostras	n	K_f (mg.g^{-1}).(L.mg^{-1})^{1/n}	R²
PAI-25°C	1,946	8,224	0,97
PAI-45°C	1,054	0,557	0,94
Langmuir			
Amostras	q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R²
PAI-25°C	56,818	0,163	0,98
PAI-45°C	32,051	0,024	0,97

Legenda: PAI = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fonte: O autor.

A capacidade máxima de adsorção em monocamada obtida a partir do ajuste ao modelo de Langmuir foi de 56,818 e 32,051 mg.g^{-1} para as temperaturas de 25 °C e 45 °C.

O ajuste ao modelo de Langmuir, indica que o adsorvente é formado por sítios energeticamente equivalentes. O ajuste ao modelo de Freundlich para a temperatura de 25 °C indica uma adsorção do tipo física. De acordo com Mohammad-Khah e Ansari (2009), a adsorção física é caracterizada por ser um processo de natureza exotérmica, além disso são favorecidas em baixas temperatura (SAHA; CHOWDHURY, 2011).

4.6.8 Termodinâmica de adsorção

Utilizando as constantes de equilíbrio da isoterma de Langmuir (K_L) foi possível obter os seguintes parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante Azul de Metileno com o adsorvente PAI: variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação da entalpia (ΔH^0) e variação da entropia (ΔS^0). Para o cálculo foram utilizadas as Equações (11), (12) e (13). Os parâmetros estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante Azul de Metileno com o adsorvente PAI.

ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)		ΔS^0 (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	
	25°C	45°C	25°C	45°C
-75,465	-29,734	-26,665	-0,143	-0,153

Fonte: O autor.

Conforme se observa da Tabela 22, o valor negativo de entalpia indica que o processo de adsorção é exotérmico. Quanto ao valor de ΔG^0 , inferior a 20 kJ, caracteriza-se por ser um processo de adsorção física, corroborando com os dados do item 4.6.6, pois adsorção física é favorecida a baixas temperatura. O sinal negativo da variação da entropia indica que ocorreu um aumento no grau de organização do sistema, ocorrido em virtude da acomodação do adsorvato na superfície do adsorvente.

Processos exotérmicos são favorecidos em temperaturas mais baixas. Esta afirmação concorda com os experimentos de equilíbrio (seção 4.6.6), onde foram observados resultados de adsorção em 25 °C maiores que 45 °C.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos neste trabalho são próximos aos encontrados na literatura. Analisando as Tabelas 23 e 24, é possível comparar parâmetros obtidos no presente trabalho com dados de outros artigos. A diferença nos valores apresentados está relacionada com as características de cada processo.

Na Tabela 24 podem ser observados valores positivos e negativos para cada parâmetro, o que indica que o processo de adsorção pode assumir diferentes mecanismos de acordo com as características do meio. Com relação ao sinal de positivo ou negativo de ΔH^0 , pode-se afirmar que a adsorção é do tipo endotérmica ou exotérmica. Da mesma forma, há um único valor de ΔS^0 negativo, indicando um aumento no grau de ordem do sistema e um mecanismo de adsorção do tipo associativo.

O valor da entalpia para o material precursor, casca de laranja, obtido por Souza (2012), é o que mais se aproxima neste trabalho, resultado atribuído ao valor da constante de equilíbrio que possui ordem de grande semelhante a encontrada neste estudo e da temperatura utilizada nos testes de adsorção, que também é próxima as temperaturas usadas neste trabalho. Ressaltando que o valor da constante de equilíbrio, e a temperatura são os principais dados relacionado para encontrar os valores da entalpia.

Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção com corante Azul de Metileno e temperatura de 25°C apresentados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura (E_a , ΔH^0 e ΔG^0 em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS^0 em $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Adsorvente	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0	Referência
Casca de Laranja	-1,77	-9,64	6,48	Silva (2014)
Torta prensada de Cambre	-98,53	-11,43	-0,289	Franca, Oliveira e Ferreira (2009)
Casca de Banana	-9,61	-10,02	1,37	Boniolo (2008)
Casca de Laranja	-74,88	-35,88	24,04	Souza et al. (2012)

Fonte: O autor.

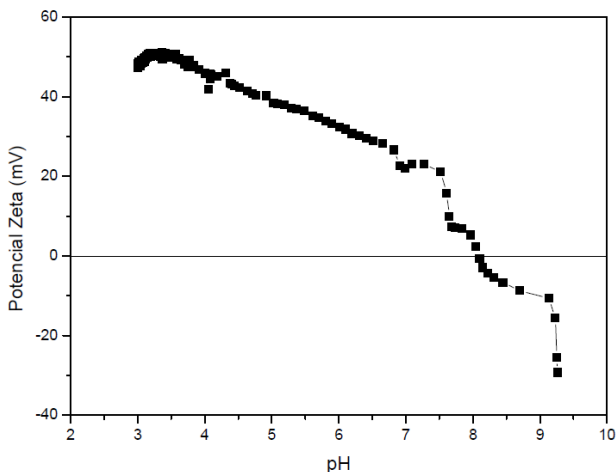
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Esta seção é dedicada ao estudo aprofundado do adsorvente Pirolisado e ativado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em virtude de este apresentar a maior capacidade de adsorção do corante Azul de Metileno. Foram realizados testes visando a caracterização complementar.

4.7.1 Potencial Zeta

A medida do potencial Zeta é função do valor do pH, permitindo assim estimar se a adsorção de cátions ou ânions é favorecida. Conforme mencionado no item 3.4.5, quando o pH empregado no processo de adsorção for igual ao pH_{zpc} (ponto de carga 0) a superfície do material adsorvente é neutra. Valores de pH superiores ao pH_{zpc} sugerem que a superfície está carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida. Para valores de pH inferiores ao pH_{zpc} a superfície se apresenta carregada positivamente e, nesse caso, a adsorção de ânions é favorecida, de acordo com Al-Degs et al. (2000).

Figura 39 – Gráfico de potencial Zeta para a amostra PAI.



Legenda: PAI = pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)$.

Fonte: O Autor.

Avaliando a Figura 39 é possível verificar que o potencial zeta diminui com o aumento do pH, o que demonstra que uma elevação do pH favoreceria a adsorção de cátions, este fato ocorre em valores de pH acima de 8. Conforme já mencionado, o Azul de Metileno possui carácter catiônico, sendo a adsorção favorável em pH com potencial zeta negativo.

Esta análise vem para consolidar que o valor de pH usado para as análises de adsorção nos itens 4.6.5, 4.6.6 e 4.6.7, que foi igual a 9, é adequado, pois o valor de pH 9 apresenta um potencial zeta de aproximadamente -10 mV.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

A definição da casca de banana, para estudos de processo de adsorção, se dá pela presença moléculas negativas que adsorvem os cátions positivos, como por exemplo os trabalhos com metais, fazendo com que a casca de banana se torne um material com grande potencial para adsorção de substância catiônica.

Para os testes foi selecionada a casca de variedade de banana conhecida como, Nanica, pois é de natureza fibrosa e irregular, e apresenta à formação de camadas sobrepostas de fibras, tal morfologia favorece a aderência dos íons metálicos presentes em soluções aquosas. Em relação ao estado de maturação, foi definido o estado inicial de maturação, pois de acordo com estudos apresenta maior quantidade de substâncias como ácido pécico, lignina (fibra insolúvel) e proteínas também, que favorecem o aumento do potencial de adsorção.

Os resultados de pirólise indicam que, na ausência de ativação química, a volatilização dos gases se procede em grande maioria a temperatura de 500 °C durante os primeiros 40 min. Uma vez impregnado K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$ na amostra, estes agentes funcionam como catalizadores na gaseificação da matriz carbonácea no processo de pirólise. Este processo é indicado para a formação de adsorvente do tipo granular ou em pó, pois rompe a estrutura das fibras.

O pré-tratamento da amostra precursora com K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$ foi importante para as características texturais do adsorvente. A formação de micro e mesoporos e área superficial foram máximas utilizando a ativação. A amostras pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$ apresentou maior capacidade de adsorção para o corante Azul de Metileno.

A estrutura ramificada do corante Azul de Metileno influencia na adsorção no poro. O corante adsorveu melhor nos adsorventes que apresentaram maior volume de mesoporos. Entretanto, a distribuição de poros do adsorvente pirolisado e ativado com K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$, indica uma grande quantidade poros inferiores a 20 Å (microporos).

A adsorção com o corante azul de metileno é favorecida em pH básico em temperatura de 25 °C. É caracterizado por um processo exotérmico e adsorção predominantemente física.

As amostras CAI, PAI 45 °C e PAL 25 °C ajustaram-se satisfatoriamente aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem, indicando que a adsorção na superfície é a etapa determinante na

velocidade de adsorção para estes adsorventes. O modelo de equilíbrio de Langmuir apresentou o melhor ajuste, indicando a presença de sítios homogêneos. Entretanto, o modelo de Freundlich apresentou bom ajuste em 25 °C, corroborando com a ocorrência do processo de adsorção física. A análise por FTIR do adsorvente PAI revelou a presença de diversos grupos funcionais Alcoóis, Fenóis, Carbonila e Hidroxila. Não foi verificada a presença de grupos Lactonas e grupos Carboxílicos, estes grupos garantem as características ácidas aos adsorventes, logo a sua ausência é responsável pelo PCZ acima da neutralidade (7,25).

Para as amostras carbonizadas e ativadas com K_2CO_3 (CK e PK) por meio da análise de FTIR, foi verificado o desaparecimento da banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} , e a conservação da banda em aproximadamente 1632 cm^{-1} , conferindo a estas amostras, o caráter hidrofóbico, resultados, relacionado a baixa capacidade de adsorção de corante Azul de Metileno.

O adsorvente PAI, pirolisado e ativado com $Al_2(SO_4)_3$, apresentou maior capacidade de remoção de corante, inclusive apresentou resultados próximos ao adsorvente comercial usualmente empregado no setor têxtil. Com percentual de remoção de corante apenas 16 % abaixo do comercial. Além disso dispensa a necessidade de gasto energético para aumentar a eficiência de remoção, visto que os melhores resultados foram encontrados em 25 °C.

Também dispensa gastos com reagente para correção de pH, pois o pH de efluentes têxteis em sua maioria é alcalino, como o adsorvente apresentou resultados próximos ao adsorvente Comercial, em pH 9, não se faz necessária a correção do pH para utilização nos processos industriais.

Trata-se de um processo inovador, pois não foram encontrados trabalhos com pirólise a vácuo e material precursor ativado com $Al_2(SO_4)_3$ e K_2CO_3 , além da matéria-prima apresentar baixo custo, abundante e biodegradável.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho realizado abre uma série de opções de estudos complementares, que são sugeridos a seguir:

- a) Preparar e caracterizar o adsorvente ativado com K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$ em temperaturas de pirólise abaixo de 500 °C e tempo de pirólise inferior a 120 min;
- b) Realizar os ensaios de cinética e equilíbrio com o adsorvente PAI (pirolisado e ativado com $Al_2(SO_4)_3$ em diferentes

- condições de pH, variando a classe do corante e o tipo de efluente;
- c) Promover o estudo de adsorção em coluna de leito fixo;
 - d) Otimizar o processo de lavagem do pirolisado buscando reduzir a quantidade de água necessária para remoção do K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$;
 - e) Criar um processo de recuperação de K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$ eliminados na etapa de lavagem do pirolisado;
 - f) Quantificar e realizar um estudo do bio-óleo produzido durante a pirólise;
 - g) Avaliar a capacidade de dessorção do adsorvente;
 - h) Estudar maneiras de adsorver corantes polifuncionais e corantes dispersos;
 - i) Para analisar a composição química das amostras, utilizar espectroscopia de fluorescência;
 - j) Realizar estudos com outras variedades de banana, sem realizar a pré-seleção da melhor variedade, conforme feito neste estudo, pois os resíduos gerados na indústria são compostos por diversas variedades de banana, bem como diversos ponto de maturação e composição;
 - k) Realizar análise econômica para verificar a viabilidade do adsorvente produzidos, perante o adsorvente comercial existente hoje no mercado.

REFERÊNCIAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004: Resíduos sólidos classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de Paullinia rubiginosa. **Cerne**, v. 5, n. 1, p. 52-60, 1999.
- ADINATA, D.; DAUD, W. M. A.W.; AROUA, M. K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . **Science Direct**, p. 145-149, 2007.
- AL-DEGS, Y. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 15 fev. 2000.
- ALMEIDA, K.M.; LOSS, R.A.; CARVALHO, J.W.P.; MELLO, I.S.; GUEDES, S.F. Elaboração de Barras de Cereais com Farinha da Casca da Banana Nanica. **55º Congresso Brasileiro de Química**. Goiânia, Goiás, 2015.
- ARRUDA, T. P. M.; PIMENTA A. S. P; VITAL, B. R.; LUCIA, M. D.; ACOSTA, F. C. Evaluation of Two Carbonization Routines in Rectangular. **Revista Árvore**, v. 35, n. 4 p. 55, 2011.
- ATKINS, P., JONES, L. **Chemical Principles: The Quest for Insight**. 1999.
- BABAYEMI, A. K. Effects of Activating Chemicals on the Adsorption Capacity of Activated Carbons Prepared from Palm Kernel Shells. **Journal of Environmental Science**, v. 11, 2017.
- BANSAL, R. C., DONNET, J. B., STOECKLI, F. Active Carbon. **Marcel Dekker**, New York, 1988.
- BATISTA, T. S.; LIRA, T. K. B.; SOUZA, J. S. .B.; BARROS, T. R. B.; LIMA, V. E. Remoção de chumbo(II) em efluentes utilizando diferentes biomassas adsorventes. **Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia**. Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Campina Grande, Paraíba, 2012.
- BENADDI, H.; BANDOSZ, T.J.; JAGIELLO, J.; SCHWARZ, J.A.; ROUZAUD, J.N.; LEGRAS, D.; BE'GUIN, F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. **Carbon**, v. 38, n. 5, p. 669-674, 2000.
- BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 286, 2010.
- BIWARE. **Carbonização e Pirólise**. Disponível em: <<http://www.bioware.com.br/conteudo/6/plantas-de-pirolise.aspx>>. Acesso em: 04 abr. 2016.

- BLEINROTH, E. W. **Bananas: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos.** 3.ed., Campinas, ITAL, p. 302, 1995. (ITAL. Série Frutos do Brasil, EMBRAPA).
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais,** 18. ed., São Paulo, CETESB, 1993.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society,** v. 60, p. 309-319, 1938.
- BOEHM, H. . Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon,** v. 40, n. 2, p. 145–149, fev. 2002.
- BOLIGON, J. **Produção e Caracterização de Carvão Ativado a Partir da Borra de Café Solúvel.** Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015
- BONECHAR, Carvão Ativado. Matéria Prima. Disponível em : < <http://www.bonechar.com.br/carvao-ativado>> Acesso em: 29 set. 2017.
- BONIOLO, M. L. **Remoção de Urânio em Águas de Drenagem Ácida de Minas por Técnicas de Bissorção.** Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Programa de Pós Graduação em Geociência e Meio Ambiente do Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, 2016.
- BONIOLO, M. L. **Bissorção de Urânio nas Casca de Banana.** Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Programa de Pós Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais, 2008.
- BUGIERECK, A. M., BEHLING S. M., DE MELLO J. M. M. Avaliação Da Capacidade Adsorptiva de Carvão Ativado Quimicamente a partir de Casca de Banana. **Revista Acta Ambiental,** v. 10, p. 48, 2013.
- CARDOSO, Natali F., **Remoção do corante azul de metileno de efluente aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 2010.
- CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir da borra de café: Uso com adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Minas Gerais, 2009.

- CECHINEL, M. A. P. **Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2015.
- CEPA, Instituto. **Perspectivas para a Agricultura Familiar.** Horizonte 2010. Secretaria de Estado do desenvolvimento Rural e da Agricultura. Maio, 2004.
- CLAUDINO, A., **Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2003.
- CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio. **Esal-Faepe**, p. 320, Lavras, 1990.
- CIDASC. Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina. **Cidasc realiza curso em inclusão de pragas na Habilitação para Certificação Fitossanitária.** 2017. Disponível em: <<http://www.cidasc.sc.gov.br/blog/2017/03/15/cidasc-realiza-curso-em-inclusao-de-pragas-na-habilitacao-para-certificacao-fitossanitaria/>>. Acesso em: 26 set. 2017.
- COLPANI, G. L. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2012.
- CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI K., SILVA, D.O.; DE OLIVEIRA, W. Preparação de Compostos de Alumínio para a bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático, **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.
- CONTI, L. **La pirolisi: il processo, I punti di forza, le opportunità.** Università degli Studi di Sassari, Itália 2009.
- CORREA, J. **Preparação, caracterização e aplicação de adsorvente carbonoso preparado a partir da pirólise de resíduos de fibras têxteis.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.
- CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D.; JORDAN, R. A.; MESA, H. R. M. Processamento de casca e fibra de coco verde por carbonização para agregação de valor. **BioEng**, Campinas, v. 3, n. 1, p. 021-030, Jan/Abr., 2009.
- COSTA JUNIOR, S.S.; MANGUEIRA, E.S.V.; BEZERRA, A.F.; FERREIRA, S.G.; SILVA, A.S. Produção de carvão ativado

- quimicamente com $Al_2(SO_3)_4$ e remoção de contaminantes orgânicos. **54º Congresso Brasileiro de Química (CBQ)**, Natal, 2014.
- CPT. Centro de Produções Técnicas. Produção de banana é bom negócio para pequenos, médios e grandes produtores.2017. **Disponível em:** <<https://www.cpt.com.br/cursos-fruticultura-agricultura/artigos/producao-banana-negocio-pequenos-medios-grandes-produtores>>. Acesso em: 26 set. 2017.
- CRUZ, Maria A R. da;. **Utilização da casca de banana como biossorvente**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Coulson and Richardson's Chemical Engineering. **Butterworth-Heinemann**, v. 2, ed. 5, 2002.
- DASSOLER, K.; MOTTA, C.V.; MONTANHER, S.F. Adsorção de Azul de Metileno em Resíduo Agroindustrial de Farelo de Trigo. **53º Congresso Brasileiro de Química**, Rio de Janeiro, 2013.
- D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D.W. Acetilação da fibra de bucha (*luffa cylindrica*). **Polímeros**, v. 15, no. 1, p. 59-62. ISSN 0104-1428. Jan./Mar. 2005.
- DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M., DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, v.7, No.4, 2015.
- DE JAGER, D.; SHELDON, M. S.; EDWARDS, W. Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system. **Separation and Purification Technology**, v. 135, p. 135–144, out. 2014.
- DE JESUS, D. M. A.; ROCHA, J. F. ;ALFAYA, A. A. DA S. **Utilização da farinha de casca de banana na remoção de corante têxtil em solução aquosa**. Universidade Federal de Londrina, Londrina, 2015.
- DELGADO, Á. V. Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis. Granada: Marcel Dekker Inc. **Surfactante Science Series 106**. c. 5, p. 123-146, 2003.
- DE MEDEIROS ,V. P. Q.; DE AZEVEDO, S. J. O.; GONDIM, J. A. DE M.;GURGEL, E. A. DA SILVA GURGEL; DANTAS, A. S. Determinação da composição centesimal e do teor de minerais da casca e polpa da banana pacovã (*musa paradisíaca l.*) produzida no estado do Rio Grande do Norte. **D. Ciência da Saúde**. Anais da 57ª Reunião Anual da SBPC, Fortaleza-CE, 2005.

- DE SOUZA, D. DE F. K., NEVES, A. V. **Polissacarídeos**. 2015. Disponível em: <http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/introducao_carbohidratos/polissacarideos.htm> Acesso em: 23 mar. 2015.
- DENG, H.; LI, G.; YANG, H.; TANG, J. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 373–381, out. 2010.
- DEMIRBAS, A. Biorefineries: Urrtent activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 2782 -2801, 2009.
- DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Antioxidants Properties of Phenolic Compounds. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.
- DEOLIN, M. H. DA S.; FAGNANI, H. M.C.; ARROYO, P. Q.; DE BARROS, M. A, S. D. Obtenção do Ponto de carga Zero de Materiais Adsorvente. **VII EPCC. Encontro Internacional de Produção Científica**, Unicesumar, Maringá, PR, 2013.
- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833–846. 2007.
- DOCE LAR, Banana. 2013. Disponível em: <<http://docelarparavoce.blogspot.com.br/2013/12/banana-cozida-assada-ou-frita-e-em.html>> Acesso em : 11 jul. 2017.
- ELLA, E.S.; YUAN, G.; MAYS T. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars. **Fuel**, v. 84, p. 1920–1925, 2005.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Banana**. 10, Maio, 2007. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/Abertura.html>. Acesso em: 10 abr. 2016.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa fruta. http://www.jornalentreposto.com.br/antiores/janeiro_2006/transporte.htm>17k, 28 Jun. 2008.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistemas de Produção**. 19, Julho, 2013. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/BananaRondonia/impportancia.html>> Acesso em: 10 abr.2016.

- EMAGA, T. H.; BINDELLE, J.; AGNEESESENS, R.; BULDGEN, A.; WATHELET, B. M. Ripening influences banana and plantain peels composition and energy content. **Tropical Animal Health Production**, v. 43, n. 1, p. 171-177, 2011.
- FÁVARO, S. L.; LOPES, M. S.; CAMPESE, G.; RADOVANOVIC A. Preparação de compósitos de polietileno pós-consumo com cascas de arroz e estudo de suas propriedades físico-químicas e morfológicas. In: **17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu-PR, nov., 2006.
- FELFLI, F. F.; MESA J. M.; ROCHA J. D.; FILIPPETTO D.; LUENGO C. A. e PIPPO W. A. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 232-242, Campinas – SP, 2011.
- FERREIRA, P.; PROENÇA, M. B. Estudo sobre o uso de casca de banana, folha e tronco de bananeira como biomassa para substituição de lenha em caldeira flamatubulares. **5º Foro Científico Estudantil do Instituto Superior Tupy**, SOCIESC, 2013.
- FERNANDES, E. R. K. **Valorização de Resíduos Gerados na Bananicultura por Pirólise**. Dissertação do Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville, UNIVILLE, Joinville-SC, 2012.
- FIESC, Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina. **Desempenho e perspectivas da indústria catarinense**. Florianópolis, v.14, 2014. Disponível em: <<http://www2.fiescnet.com.br/web/recursos/VUVSR05EWXdNdz09>>. Acesso em: 18 setembro 2017.
- FOGAÇA, J. R. V. **Casca de banana pode descontaminar a água**. 27, Junho, 2011. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/casca-banana-pode-descontaminar-agua.htm>> Acesso em: 10 abr. 2016.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. **Desalination**, p. 267-272, 2009.
- FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos por meio da Filtração Adsorptiva**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 91, 2004.
- FREITAG, J. A. **Adsorção do Corante Azul de Metileno na Rama de Mandioca (*Manihot esculenta crantz*)**. Trabalho de conclusão do curso de Tecnologia em Processos Químicos, UTFPR, Toledo-PR, 2013.

- FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, 1906.
- GARCIA, I. T. S. **Processo de Produção de Carbono Ativado a Partir de Bandas de Rodagem e Carbono Ativado Obtido**. Patente número: PI 0706171-4 A2. Universidade Federal de Pelotas. Data do depósito:17/08/2007. Data da Publicação: 29/04/1997.
- GONÇALVES, G.S.; DALFIOR, B.M.; LICÍNIO, M.V.V.J.; PEREIRA, E.V.; PEREIRA, M.G.; RIBEIRO, A.V.F.N.; COSMO, P.C.; LIMA, V.R.F.; OLIVEIRA, J.P.; RIBEIRO, J.N. Uso da casca de banana na remoção de corantes tóxicos provenientes de indústrias têxteis. **52º Congresso Brasileiro de Química**, Recife-PE, 2012.
- GONDIM, J.A. M.; MOURA, M.DE F. V.; DANTAS, A.S.; MEDEIROS, R. L. S. MEDEIROS;SANTO, K. M. Composição Centesimal e de Minerais em Cascas de Frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 825- 827, 2005.
- GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas – SP, p. 369, 2002.
- GOMES, I. A. S.; OLIVEIRA, M. E. C.; VERAS, C. A. G.; COLATTO, I.V.W. **Aumento no Rendimento de Carvão Vegetal da Casca de Arroz por Meio da Carbonização Pressurizada a 2 bar**. 3º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio ambiente, Bento Gonçalves- RS, 2012.
- GOUVEIA, J.P.G. DE; ALMEIDA, F. DE A.C.; SILVA, F.L.H. DA; MURR, F.E.X.. Estudos das isoterms de sorção e calor isotérico do gengibre sem casca. In: **Congresso brasileiro de engenharia agrícola**, Pelotas-RS, 1999
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes Têxteis. **Química Nova**, 2000.
- GUIMARÃES, I. DA S. . **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Bahia com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- GULNAZ, O.; KAYA, A.; DINCER, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. **Journal of hazardous materials**, v. 134, n. 1–3, p. 190–6, 2006.
- GURTEN, I. I.; OSMAK, M.;YAGMUR, E.; AKTAS, Z. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K₂CO₃. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 73–81, fev. 2012.

- HAENDLER, L. Produits de transformation de la banane. **Fruits**, Paris, v. 21, n. 7, p. 329-342, 1964.
- HALL, K. R. et al. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.
- HAMEED B.H.; RAHMAN, A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption on to activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Material**, v. 160, p. 576-581, 2008.
- HARO, N K. **Avaliação Da Remoção de íons Nitrito Utilizando Carvão Ativado Modificado Com Diferentes Reagentes Como Sólido Sorvente**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre-RS, p. 22, 2011.
- HART, E., **Reciclagem de Água, um Programa Economicamente Viável e Tecnicamente Inovativo**. Tecnologia Meio Ambiente. Química Têxtil, p. 07-10, 1994.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 332–340, 1998.
- ISO FAR. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ**. Revisão 3. Data da revisão: 23/09/2013.
- JIA, L.; DICKON, H. L.; PENG, S.; KONG, C.; SONG, Y; YANG, P. Preparation and characterization of high-surface-area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. **Biomass and Bioenergy**, v. 75, p. 189–200, abr. 2015.
- JORNAL DIGITAL BRASIL. **Produção de banana será de sete milhões de toneladas**. 11, Junho, 2015. Disponível em: < <http://www.brasil247.com/pt/247/minas247/184552/Produ%C3%A7%C3%A3o-de-banana-ser%C3%A1-de-7-milh%C3%B5es-de-toneladas.htm>>. Acesso em: 09 abr. 2016.
- JUCHEN, P.T.; GOBI, F. P.; HONORIO, G. C.; GONÇALVES, G. C.; VEIT, M. T. Aplicação do palito de erva-mate como adsorvente no processo de adsorção do corante azul de metileno. **Simpósio de Engenharia Química**. Universidade Tecnológica Federal Paraná, Processos Químicos, Anais do V SEQ, Maringá – PR, 2013.
- JUNIOR, S. S. D. C. **Carvão ativado produzido a partir do Endocarpo de coco da Baía (Coccus Nucifera) aplicado no**

- tratamento de efluente têxtil.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de pós graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, João Pessoa – PB, 2014.
- KALAVATHY, M. H. et al. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄ activated rubber wood sawdust. **Journal of colloid and interface science**, v. 292, n. 2, p. 354–62, 15 dez. 2005.
- KIM, M. H. et al. Removal of hydrolyzed Reactive Black 5 from aqueous solution using a polyethylenimine–polyvinyl chloride composite fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 18–25, nov. 2015.
- KOJIMA, K.; SAKURAI, N.; KURAIISHI, S. Fruit softening in banana: correlation among stress-relaxation parameters, cell wall components and starch during ripening. **Physiology Plantarum**, Copenhagen, v. 90, n. 4, p. 772-778, 1994.
- LABSYNTH, **Ficha de informações de segurança de produtos químicos. Sulfato de Alumínio e Potássio**, FISPQ n°:421 última revisão: 25, abr., 2008.
- LEAL, T. W. **Tratamento de efluentes têxteis por processos adsorptivos visando o reuso da água.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Engenharia Química, Florianópolis, 2014.
- LEOBET, J. **Casca de banana (musa cavendishii) como fonte de energia e caracterização do resíduo mineral fixo** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Ciência dos Alimentos, Florianópolis, 2016.
- LILLO-RÓDENAS, M. . et al. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. **Carbon**, v. 39, n. 5, p. 751–759, 2001.
- LIM, W. C.; SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAN, N. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 181–186, jul. 2010.
- LOURENÇO, N. .; NOVAIS, J. .; PINHEIRO, H. . Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2–3, p. 163–174, ago. 2001.
- MA, X.; OUYANG, F. Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 566– 570, 2013.
- MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de Carvão ativado a partir de endocarpo do Coco Baía (*Cocos nucifera*) aplicado ao processo de**

- adsorção do Herbicida Metribuzin.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2014.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon.** 1a ed. Oxford: Elsevier, 2006.
- MARTINS, W. A.; DE OLIVEIRA, A. M. B. M.; DE MORAIS, C. E. P.; COELHO, L.F. C.; DE MEDEIROS, J.F. Reuse of agroindustrial waste banana peel for wastewater treatment. **Revista verde**, v.10, n.1, p. 96- 102, jan-mar. 2015.
- MAIA, B. G. O. **Valorização de Resíduos da Bananicultura e da Rizicultura na Produção de Briquetes.** Dissertação de Mestrado. Engenharia de Processos na Universidade da Região de Joinville. UNIVILLE, Joinville-SC, 2013.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon.** First Edit ed. [s.l.] Elsevier, 2006.
- MATOS, J. R.; MERCURI, L.; BARROS, G. **Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos.** In: STORPIRTIS, S. et al. Biofarmacotécnica. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan., cap. 4, p. 32 – 65, 2009.
- MATSUURA, F.C.A.U. Avaliação sensorial dos frutos de híbridos de bananeira da cultivar Prata Anã. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.21, n.1, p.29-31, 1999.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias em Ingenieria Quimica.** 4ª ed. Madrid: McGraw-Hill, 1998.
- MCKINLEY, J. P.; JENNE, EVERETT A. Experimental investigation and review of the “solids concentration” Effect in adsorption studies. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 25, n. 12, p. 2082-2087, 1991.
- MCKEE, D. W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon. **Fuel**, v. 62, p. 170–175, 1983.
- MEDEIROS, A. G. **Avaliação dos tratamentos convencional e por oxidação química na degradação de corantes em efluentes têxteis.** Dissertação de Mestrado. Engenharia de Processos, Universidade de Região de Joinville, Joinville, Santa Catarina, 2011.
- MELLO, N. G.; DE MOURA, C. L.; SILVA, C. O. Caracterização de adsorvente natural para retenção de Cromo no solo. **Brazilian Educational Technology: research and learning**, v. 2, n. 3, p. 105-114, 2011.
- MEMON, J. R.; MEMON, Q. S.; MUHAMMAD, I. B.; EL-TURKI, A.; HALLAM, R. H.; ALLEN, C. G. Banana peel: A green and

- economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater. **Colloids and Surfaces B:Biointerfaces**, v. 70, n. 2, p. 232–237, 2009.
- MÉNDEZ, A. et al. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, n. 1, p. 169–177, 2005.
- MENDONÇA, A.R.V.; LAGO, P. A.; CAMPELO, R.P.; MAIA, D.; PENNA, B.; BRUM, S.S. Obtenção e Caracterização de Adsorventes Provenientes da Pirólise a Vácuo de Lodos residuais de ETA e ETE. **XI Encontro Brasileiro Sobre Adsorção**. Aracaju, Sergipe, Abr. 2016.
- MEIRA, A. M.; **Diagnóstico socioambiental e tecnológico da produção de carvão vegetal do município de Pedra Bela, Estado de São Paulo**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- MERCK & CO. **The Merck Index of Chemical and Drugs**. Rahway, Merck & Co. 1952.
- MIORANZA, D. T. **Remoção de gasolina sintética de corpos hídricos utilizando carvão ativado como adsorvente**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- MOHAMMAD-KHAH, A.; ANSARI, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. **International Journal of ChemTech Research**, v. 1, n. 4, p. 859–864, 2009.
- MOTA, F.C.M. **Análise da cadeia produtiva do carvão vegetal oriundo de Eucalyptus sp. no Brasil**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>>. Acesso em: 04 fev. 2017.
- MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**. **Carbon** v. 42, p. 83–94, 2004.
- MOTA, R.V.; LAJOLO, F.M.; CORDENUNSI, B.R. Composição em carboidratos de algumas cultivares de banana (*Musa* spp.) durante o amadurecimento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 2 p. 94-97, 1997.

- NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Activated carbons from acrylic textile waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 1, p. 51–59, set. 2010.
- NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 280–285, 10 jan. 2007.
- NEGREIROS, R.J.Z.; HINZ, H. R.; LICHTENBERG, L.A.; MILANEZ, J. M.; ANDREOLA, F. **Banana**. Florianópolis, [ca. 2015]). Informações fornecidas pela Epagri. Disponível em: <http://www.epagri.sc.gov.br/?page_id=1349>. Acesso em: 09 abr. 2016.
- NOGUERA G. **Combustão e gasificação de biomassa sólida**. Brasília : Ministério de Minas e Energia, 2008.
- NUTELLA, Controle do solo. Disponível em: <<https://www.nutella.com/pt/br/nutella-oleo-de-palma>> Acesso em: 13 jul. 2017.
- OKEOLA, F. O.; ODEBUNMI, E. O. Freundlich and Langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from agrowastes. **Advances in Natural and Applied Sciences**, v. 4, n. 3, p. 281–288, 2010.
- OLIVEIRA J.B., GOMES PA, ALMEIDA MR. Estudos preliminares de normalização de testes de controle de qualidade de carvão vegetal - **Carvão vegetal: destilação, propriedades e controle de qualidade**. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais; 1982.
- OLIVEIRA, D. Q. L.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUILHERME, L. R. G. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n. 1, p. 280–284, 2008.
- OLIVEIRA, S.P.; SILVA, W.L.L.; VIANA, R.R. **Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous solutions in natural kaolinite and intercalated with potassium acetate**. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, 2013.
- ÓRFÃO, J. J. M. et al. **Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of Ph**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, p. 480–489, 2006.
- PASTOR-VILLEGAS, J.; PASTOR-VALLE, J. F.; MENESES, R. J. M.; GARCÍA, G. M. Estudo do carvão vegetal comercial para a preparação de carvão ativado. **Journal of analytical and applied**

- pyrolysis**. pg. 103-108,2006
- PARTICLE METRIX, **Particle Metrix GmbH**. Disponível em :
< <https://www.particle-metrix.de/en/applications/articles-colloid-analysis/controlling-critical-coagulation-of-pigments-and-fillers.html>> Acesso em: 22 jun. 2017.
- PEREIRA, D. K. Amido resistente, a última geração no controle de energia e digestão saudável. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas-SP, p. 88-92, 2007.
- RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP, 2006
- REIS, D. C. N. S. P. **Importância do Estudo da Área Superficial Específica e Porosidade do Estearato de Magnésio para o setor Farmacêutico**. Monografia - Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia Indústria Farmacêutica, FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 2013.
- REZENDE, R. N. **Secagem de Toras de Clones de *Eucalyptus* Empregados na Produção de Carvão**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciências e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- RIBEIRO, P. G.; VALE, A. T. Qualidade do carvão vegetal de resíduos de serraria para o uso doméstico. **In: Reunião anual da sociedade brasileira para o progresso da ciência**, 58, 2006, Florianópolis, Anais... São Paulo: SBPC/UFSC, 2006.
- RIVAS, G. **Caracterización de la biosorción del cromo con hueso de aceituna**. Tese de doutorado, Universidade de Granada, Programa de Ciência e Tecnologia de Meio Ambiente,, p. 1–309, Granada, Espanha, 2006.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2824–2830, jun. 2002.
- RODRIGUES, J. **Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**. Laboratório Online, 2014. Disponível em:
< <http://www.fcencias.com/2014/11/13/espectroscopia-de-infravermelhos-ftir-laboratorio-online/>>. Acesso em: 22, jul. 2017.
- RODRÍGUES-REINOSO, F. **Introduction to Carbon Technologies**. Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, Espanha, 1997.
- ROSSO, S. R. **Aproveitamento do resíduo da agroindústria da banana: caracterização química e levantamento de parâmetros termodinâmicos**.

- Dissertação de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 2^a ed. Kidlington: Elsevier, 1999.
- ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. In: **Thermodynamics**. Durgapur: InTech, 2011. p. 349–364.
- SANTOS, K. G. Aspectos Fundamentais Da Pirólise de Biomassa Em Leito de Jorro. **Fluidodinâmica E Cinética Do Processo**, p. 261, 2011.
- SANTOS, R. F. D. Comparação do Processo de Adsorção do Corante Reativo Preto 5 Utilizando Carvão Comercial de Casca de Coco e Lodo Ativado Gaseificado. **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ IC)**, Unicamp, Campinas-SP, 2015.
- SBERSI, F. **Bananas Curiosas**. 2013. Disponível em <<http://bananascuriosas.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 03 março 2016.
- SCHULZ, M, A. Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: polpa e cascas de banana. Dissertação mestrado. Engenharia de Processos. Univille, Joinville, Santa Catarina, 2010.
- SELLIN, N.; KROHL, D. R.; MARANGONI, C.; SOUZA, O. Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor. **Renewable Energy**, p. 56-64, 2016.
- SEMERARO, P. et al. Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins. **Dyes and Pigments**, v. 119, p. 84–94, ago. 2015.
- SILVA, C. S. Avaliação econômica das perdas de banana no mercado varejista: um estudo de caso. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, p. 229-234, 2003.
- SILVA, N. C. R. **Utilização das Casca de Banana como Biossorvente para a adsorção de Chumbo (III) em solução aquosa**. Trabalho de conclusão de curso, UFPR, Graduação em Engenharia Ambiental, Campo Mourão-PR, 2014.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2005.

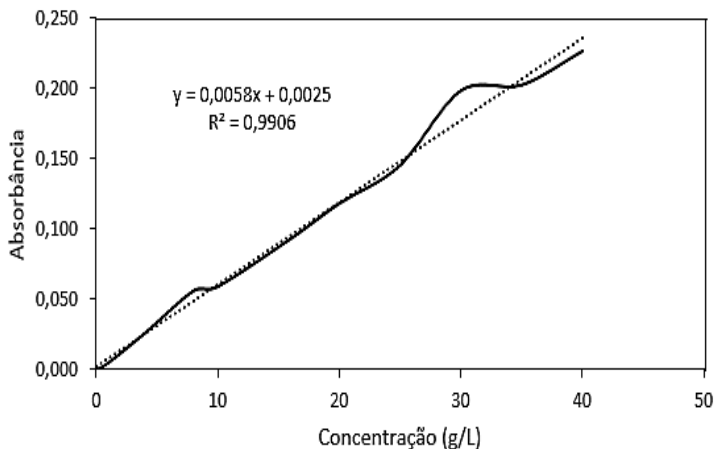
- SMITH, A. L. **Applied Infrared Spectra**, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- SONAI, G. G. et al. The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of environmental management**, v. 168, p. 149–56, 1 mar. 2016.
- SOTO-BALLESTERO, M. Bananos: cultivo y comercialización. **San José: Litografía e Imprenta LIL**, v. 2, p. 674, 1992.
- STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro – and mesoporous solids by physisorption methods and pore – size analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, p. 137-146, 1998.
- SOUSA, E.; RAMBO, C.R.; MONTEDO, D.H.; OLIVEIRA, A.P.N. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. **Exacta**, v. 4, p. 289-296, 2006. Disponível em: <http://www.uninove.br/PDFs/Publicacoes/exacta/exactav4n2/exactav4n2_3f04.pdf> Acesso em: 03 julho, 2017.
- SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T. M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n.4, p. 438-443, 2009.
- SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Adsorption of chromium (III) by waste orange raw and chemically modified. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**. Londrina, PR, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.
- SOUZA, L. A. **Poder Calorífico de Combustíveis**. Mundo da Educação. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/poder-calorifico-combustiveis.htm>> Acesso em: 17 junho, 2017.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Adsorption technology and design. **Butterworth Heinemann**, Oxford, 1998.
- TWARDOKUS, R. G. Reuso de Água no Processo de Tingimento da Indústria Têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – UFSC. Florianópolis, 2004.
- VALE, A.T.; DIAS, Í.S.; SANTANA M.A.E. Relações entre propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies de cerrado. **Ciência Florestal**, v. 20, p. 137-145, 2010.
- VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.AP.; MELO, J.C.P.; FILHO, E.C.S.; AIROLDI,

- C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1272-1278, 2009.
- VILAR, V. J. P. **Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de agar**. Tese de doutorado, Universidade de Porto, Departamento de Engenharia Química, Porto, 2006.
- VISWANATHAN, B.; INDRA, P.; VARADARAJAN, T. K. **Methods of activation and specific application of carbon materials**. Chennai, Indian Institute of Technology, Madras, 2009.
- WEBER, D. **Purificação de água com casca de bananas leva Prêmio Jovem**. 2012. Cientista. Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/sociedade/ciencia/purificacao-de-agua-com-casca-de-bananas-leva-premio-jovem-cientista-4211076>>. Acessado em: 26 set. 2017.
- WEN, W. Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite. **Catalysis Reviews**, v. 22, n. 1, p. 1–28, 1980.
- WILLIAMS, P. T.; REED, A. R. High grade activated carbon matting derived From the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 971–986, 2004.
- WILAIPOON, P. Physical characteristics of maize cob briquette under moderate die pressure. **American Journal of Applied Sciences**. v. 4, n.12 p. 995-998, 2007. _____. The effects of briquetting pressure on banana-peel briquette and the banana waste in northern Thailand. **American Journal of Applied Sciences**. v. 6, n. 1, p. 167-171, 2009.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781–1788, 2007.
- YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- ZANAROTTO, R.; RAYMUNDO, A.S.; DEL PIERO, P. B.; BELISÁRIO, M.; RIBEIRO, J.N.; RIBEIRO, A.V.F.N. Avaliação de Adsorbentes Naturais no Tratamento de Efluentes Contendo o Corante Vermelho Congo. **48º Congresso Brasileiro de Química (CBQ)**, Rio de Janeiro-RJ, 2008.
- ZETASIZER. **Zetasizer Nano User Manual**. Malvern, England, 2007. Disponível em: < <https://www.malvern.com/en>>. Acesso em: 26 jun., 2017.

APÊNDICE A – Figuras

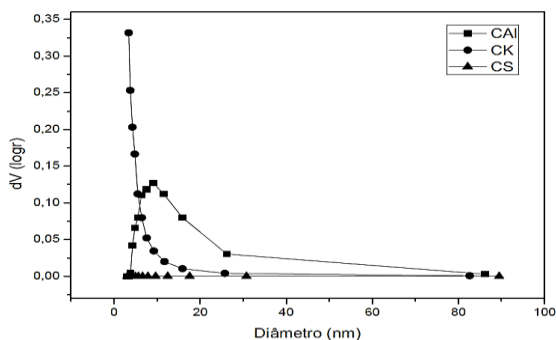
Neste apêndice são apresentadas algumas figuras que tiveram relevância para o trabalho, porém foram alocadas nesta seção para facilitar a compreensão do documento.

Figura A.1 - Curva de calibração do corante Azul de Metileno.



Fonte: O autor.

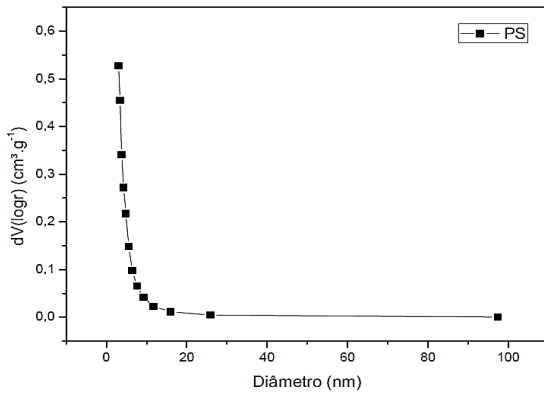
Figura A.2 – Distribuição de volume de poros para as amostras carbonizadas, ativadas com K_2CO_3 e $Al_2(SO_4)_3$ e sem ativação.



Legenda: CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; CAI = carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$.

Fonte: O autor.

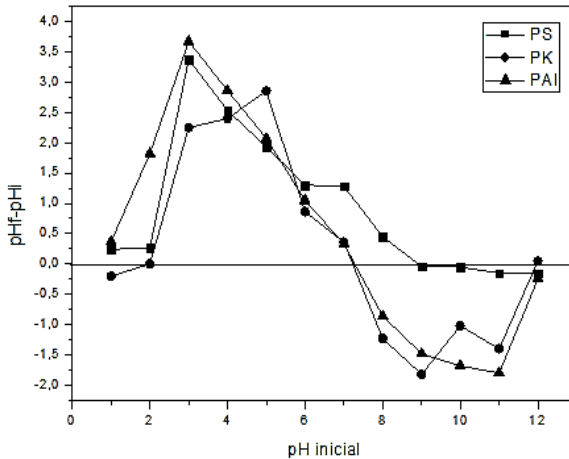
Figura A.3 – Distribuição de volume de poros para pirolisada, sem ativação.



Legenda: PS = pirolisada sem ativação.

Fonte: O autor.

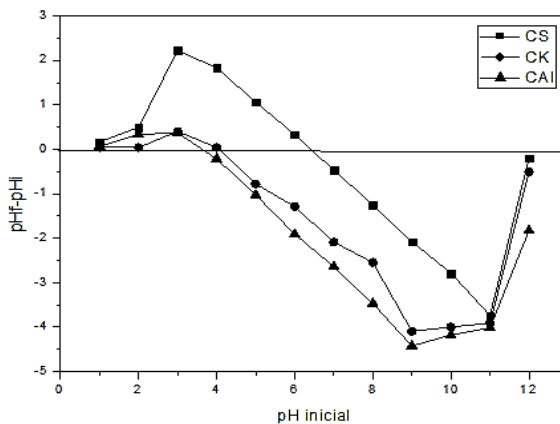
Figura A.4 – Gráficos referentes ao ponto de carga zero (PCZ) das amostras PS, PK e PAI.



Legenda: PS = pirolisada sem ativação; PK = pirolisada e ativada com K_2CO_3 ; PAI = pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$.

Fonte: O autor.

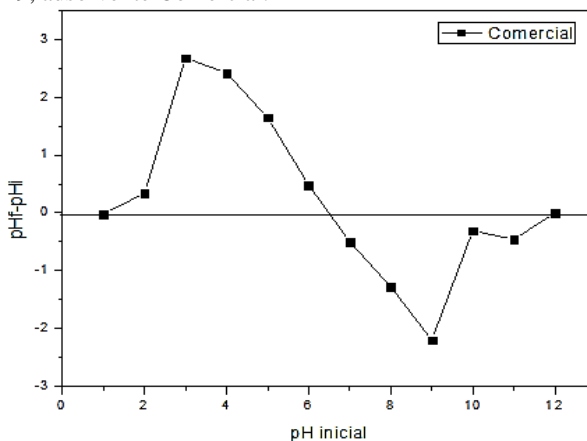
Figura A.5 - Gráficos referentes ao ponto de carga zero (PCZ) das amostras CS, CK e CAI.



Legenda: CS = carbonizada sem ativação; CK = carbonizada e ativada com K_2CO_3 ; CAI = carbonizada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$.

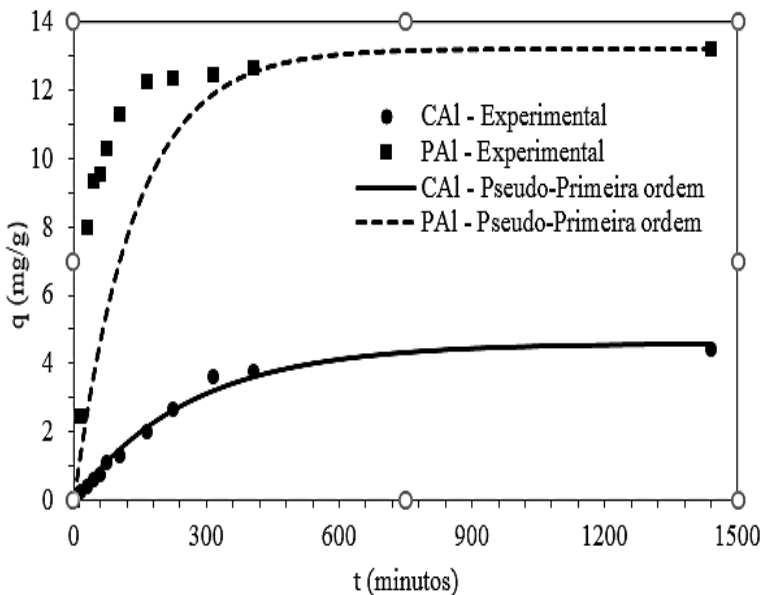
Fonte: O autor.

Figura A.6 - Gráficos referentes ao ponto de carga zero (PCZ) das amostras Carbone 119, adsorvente Comercial.



Fonte: O autor.

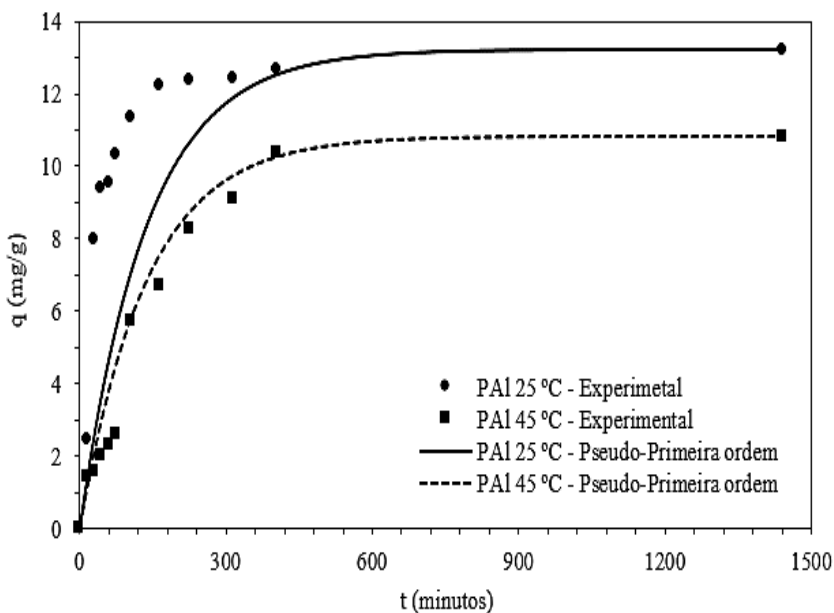
Figura A.7 – Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno (pontos experimentais, e modelo de Pseudo-primeira ordem) para os adsorventes PAI e CAI, em pH 9, 40 mg.L^{-1} de corante, 3 g.L^{-1} de adsorvente, a temperatura ambiente (25°C).



Legenda:; PAI = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CAI = carbonizada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fonte: O autor.

Figura A.8 - Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno para os adsorvente Pirolisado e ativado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em teste de 45 °C e 25 °C, pH9, 40 mg.L^{-1} de corante, 3 g.L^{-1} de adsorvente.



Legenda: PA1 = pirolisada e ativada com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fonte: O autor