

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**POTENCIALIDADE DO USO DE CARVÃO DE PIRÓLISE A PARTIR DE FOLHAS
DA BANANEIRA EM ADSORÇÃO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

JESSICA THAIS SABEL

Joinville - SC

2017

JESSICA THAIS SABEL

**POTENCIALIDADE DO USO DE CARVÃO DE PIRÓLISE A PARTIR DE FOLHAS
DA BANANEIRA EM ADSORÇÃO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao curso de Mestrado em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros

Co-orientadora: Profa. Dra. Cintia Marangoni

Joinville - SC

2017

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

S115p Sabel, Jessica Thais
Potencialidade do uso de carvão de pirólise a partir de folhas de bananeira em adsorção de efluente da indústria têxtil / Jessica Thais Sabel; orientadora Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros; coorientadora Dra. Cintia Marangoni. – Joinville: UNIVILLE, 2017.

79 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Indústria têxtil – Eliminação de resíduos – Joinville (SC). 2. Carvão vegetal. 3. Adsorção. I. Medeiros, Sandra Helena Westrupp (orient.). II. Marangoni, Cintia (coorient.). II. Título.

CDD 628.4

Termo de Aprovação

“Potencialidade do Uso de Carvão de Pirólise a partir de Folhas da Bananeira em Adsorção de Efluente da Indústria Têxtil”

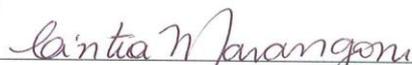
por

Jessica Thais Sabel

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Prof. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Cintia Marangoni
Coorientadora (UFSC)



Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

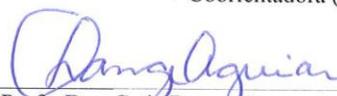
Banca Examinadora:



Prof. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Cintia Marangoni
Coorientadora (UFSC)



Prof. Dra. Catia Rosana Lange de Aguiar
(UFSC)



Prof. Dra. Noeli Sellin
(UNIVILLE)

Joinville, 31 de outubro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me concedido tantas graças e por iluminar e abençoar a cada dia o meu caminho.

Aos meus pais, Ivonei e Vilma, pelas palavras de incentivo e de amor que jamais cessaram e pelo exemplo de dedicação, união, esforço e fé que sempre pregaram em nossa família. Muito do ser humano que me tornei é fruto dos seus ensinamentos. O amor que sinto por vocês é imensurável... Muito Obrigada!

À minha irmã, Amanda, por todos os desabafos e apoio prestados durante os momentos mais difíceis. Seu amor é muito importante para mim, assim como nossa união representa um laço de cuidado eterno. Amo você minha pequena.

Aos meus avós, Laudio e Adelia, pelo exemplo de retidão, respeito, comprometimento e amor. Agradeço a Deus por tê-los tão pertinho de mim.

À minha orientadora, que me conduziu pelo caminho da ciência com paciência e maestria: Professora Doutora Sandra Helena Westrupp Medeiros, obrigada pelo apoio e conhecimento transmitido.

Aos meus amigos de mestrado Elias, Carolina, Cláudia, Rafaela e Suelen, pelos debates técnico-científicos realizados, parceria nas listas de exercícios e trabalhos e, principalmente, por permitirem momentos de descontração e de amizade verdadeira.

Às minhas amigas de laboratório Aline, Karin e Cláudia, que muito me ajudaram no desenvolvimento experimental do meu trabalho e carinhosamente tornaram-se amigas inseparáveis nos momentos de descontração, apoio e incentivo. Sou muito grata por conhecê-las, meu coração possui um espaço reservado a vocês.

E por último, porém não menos importante, a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Precisamos dar sentido humano às nossas construções. E, quando o amor ao dinheiro, ao sucesso, nos estiver deixando cegos, saibamos fazer pausas para olhar os lírios dos campos e as aves do céu.

Érico Veríssimo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exportações brasileiras de produtos têxteis e confeccionados em 2016	21
Figura 2. Fluxograma experimental da preparação do carvão e sua ativação	28
Figura 3. Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes.....	29
Figura 4. Obtenção do pH _{PCZ} para carvão com ativação ácida e alcalina	35
Figura 5. Aspecto visual do filtrado após análise pH _{PCZ} : (a) filtrado proveniente do ensaio de pH _{PCZ} com carvão de ativação alcalina; (b) filtrado proveniente do ensaio de pH _{PCZ} com carvão de ativação ácida	36
Figura 6. Remoção de cor do Efluente 1 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com base.....	37
Figura 7. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de cor aparente do Efluente 1	38
Figura 8. Remoção de cor do Efluente 2 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com base.....	39
Figura 9. Remoção de turbidez do Efluente 1 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com base	40
Figura 10. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de turbidez do Efluente 1	41
Figura 11. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação alcalina na remoção de turbidez do Efluente 1	41
Figura 12. Remoção de turbidez do Efluente 2 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com base	42
Figura 13. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de turbidez do Efluente 2.....	42
Figura 14. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação alcalina na remoção de turbidez do Efluente 2.....	43
Figura 15. Remoção de DQO do Efluente 1 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com alcali	44
Figura 16. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de DQO do Efluente 1	44

Figura 17. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação alcalina na remoção de DQO do Efluente 1	45
Figura 18. Remoção de DQO do Efluente 2 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com alcali	45
Figura 19. Remoção de condutividade do Efluente 1 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com alcali	46
Figura 20. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de Condutividade do Efluente 1	47
Figura 21. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação alcalina na remoção de Condutividade do Efluente 1	47
Figura 22. Remoção de condutividade do Efluente 2 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com alcali	48
Figura 23. Curvas geradas por TGA dos carvões: Gráfico DTG e TG (C1 – carvão sem ativação; C2 – carvão com ativação ácida)	54
Figura 24. Curvas geradas por TGA dos carvões: Gráfico DTG e TG (C3 – carvão com ativação alcalina; C4 – carvão comercial)	55
Figura 25. Espectro FTIR das amostras de carvão em estudo (C1 – carvão sem ativação; C2 – carvão com ativação ácida; C3 – carvão com ativação alcalina; C4 – carvão comercial).....	57
Figura 26. Espectro FTIR das amostras de carvão em estudo (C4 – carvão comercial).....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Área cultivada e produção da cultura da banana em Santa Catarina e na região de Joinville em 2015.....	18
Tabela 2. Condições aplicadas nos ensaios de adsorção.....	32
Tabela 3. Caracterização das amostras dos efluentes têxteis industriais utilizados.	33
Tabela 4. Análise química aproximada das amostras do carvão em avaliação (C1 – carvão de pirólise sem ativação; C2 – carvão com ativação ácida; C3 – carvão com ativação alcalina; C4 – carvão comercial).....	50
Tabela 5. Resultado da química elementar das amostras de carvão. Resultados expressos como média e estimativa do desvio padrão de três determinações (C1 – carvão sem ativação; C2 – carvão com ativação ácida; C3 – carvão com ativação alcalina; C4 – carvão comercial).....	52
Tabela 6. Percentuais de degradação térmica nos diferentes carvões de pseudocaulis de bananeira e comercial.....	56
Tabela 7. Principais bandas, funções químicas e atribuições correspondentes obtidas do espectro de FTIR	58
Tabela 8. Análise de BET para diferentes tipos de carvão.....	60
Tabela 9. Resultado dos Indicadores de Porosidade das amostras de carvão (C1 – carvão pirolítico sem ativação; C2 - carvão pirolítico com ativação ácida; C3 - carvão pirolítico com ativação alcalina; C4 – carvão comercial.....	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Análises de caracterização do efluente e da fase líquida resultante da adsorção.....	30
Quadro 2. Análises de caracterização do carvão	31

RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de avaliar a potencialidade do carvão proveniente da pirólise rápida das folhas de bananeira como adsorvente de contaminantes de efluente têxtil. O carvão foi submetido à ativação química, via ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,1 M, e ensaios de adsorção foram realizados com efluente real de uma indústria têxtil da Zona Norte de Joinville. Foram determinados os percentuais de adsorção por meio dos parâmetros: cor aparente, turbidez, DQO e condutividade do efluente. Para os ensaios de adsorção, o ponto de carga zero dos materiais foi estabelecido próximo da neutralidade, sendo em 6,50 para o carvão com ativação ácida e 6,80 para o carvão com ativação alcalina. Os materiais adsorventes, com e sem ativação, assim como carvão comercial proveniente de madeira de *pinus* (este utilizado para fins de comparação de resultados), foram caracterizados via espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), análise química aproximada e elementar, análise indicadora de porosidade (Índice de Azul de Metileno, Número de Iodo) e a determinação dos teores lignocelulósicos foi realizada nas amostras de carvão pirolítico, a fim de verificar a necessidade de pré-tratamento. As análises de TGA e determinação da concentração dos teores lignocelulósicos comprovaram que a pirólise rápida das folhas de bananeira não proporcionou uma degradação completa dos materiais orgânicos vegetais, os quais estiveram presentes nas amostras mesmo após sofrerem ativação ácida e alcalina. A área da superfície foi favorecida com a ativação, com um aumento de $\pm 9\%$ na ativação alcalina e $\pm 18\%$ na ativação ácida. Os espectros de FTIR foram similares para todos os carvões, com apenas variações na transmitância, indicando a presença de celulose, hemicelulose e lignina ainda remanescentes, com exceção do carvão comercial, que possui características de material extremamente inorgânico. O carvão pirolítico submetido à ativação ácida foi o que apresentou melhores resultados na adsorção dos contaminantes têxteis, principalmente, quando submetido a um efluente de maior potencial poluidor (efluente da equalização). Porém, quando comparado com as características do carvão comercial, nota-se que suas propriedades devem ser melhoradas, evidenciando a necessidade de um pré-tratamento e maiores investigações adsorptivas através de uma solução sintética.

Palavras-chaves: Carvão pirolítico; Adsorção; Efluentes têxteis; Folhas de bananeira.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the potentiality of the coal from the rapid pyrolysis of banana leaves as adsorbent of contaminants of textile effluent. The charcoal was subjected to chemical activation, via hydrochloric acid (HCl) and sodium hydroxide (NaOH) in the concentration of 0.1 M, and adsorption tests were carried out with real effluent from a textile industry in the North Zone of Joinville. The percentages of adsorption were determined by the parameters of apparent color, turbidity, COD and conductivity of the effluent. For the adsorption tests, the zero loading point of the materials was established close to the neutrality, being 6.50 for the activated carbon and 6.80 for the alkaline activated carbon. The adsorbent materials, with and without activation, as well as commercial charcoal, were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), proximate and elemental chemical analysis, porosity indicator analysis (Index of Methylene Blue, Iodine Number) and the determination of lignocellulosic materials were carried out in the samples of pyrolytic coal in order to verify the need for pre-treatment. TGA analysis and determination of the concentration of lignocellulosic materials proved that the rapid pyrolysis of banana leaves did not provide a complete degradation of the organic vegetable materials, which were present in the samples even after suffering acid and alkaline activation. Surface area was favored by activation, with a $\pm 9\%$ increase in alkaline activation and $\pm 18\%$ in activation. The FTIR spectra were similar for all samples, with only changes in transmittance indicating the presence of still remaining cellulose, hemicellulose and lignin, with the exception of commercial coal, which has characteristics of extremely inorganic material. The pyrolytic coal subjected to acid activation was the one that presented the best results in the adsorption of the textile contaminants, especially when submitted to an effluent with greater polluting potential (effluent of the equalization). However, when compared with the characteristics of commercial coal, it is noticed that its properties must be improved, evidencing the need for a pre-treatment and further investigations adsorbed through a synthetic solution.

Keywords: Pyrolytic coal; Adsorption; Textile effluents; Leaves of banana.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE QUADROS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	12
1 OBJETIVOS	15
1.1 OBJETIVO GERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 RESÍDUOS ALTERNATIVOS COMO BIOMASSA	16
2.1.1 Resíduos da bananicultura.....	17
2.2 EFLUENTES TÊXTEIS	18
2.3 PIRÓLISE	22
2.3.1 Carvão pirolítico como adsorvente	23
2.4 ADSORÇÃO	24
2.4.1 Adsorção como tratamento de efluentes têxteis.....	25
3 METODOLOGIA	27
3.1 ADSORVENTE	27
3.2 EFLUENTES TÊXTEIS.....	27
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO	30
3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS	33
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	34
4.2.1 Determinação do pH _{PCZ}	34
4.2.2 Avaliação da remoção de cor	36
4.2.3 Avaliação da remoção de sólidos (turbidez).....	39
4.2.4 Remoção de reagentes químicos (DQO)	43

4.2.5 Remoção de sais (condutividade)	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO	49
4.3.1 Análise química aproximada	50
4.3.2 Análise química elementar	52
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	53
4.3.4 Química da superfície.....	56
4.3.5 Análise BET.....	60
4.3.6 Indicadores de porosidade	61
4.3.7 Análise dos teores lignocelulósicos	62
CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS.....	66
APÊNDICE.....	78

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil requer equilíbrio entre crescimento econômico e geração de resíduo. O elevado consumo de água no processo e a alta geração de efluente com alta carga poluidora são problemas recorrentes neste setor. Os efluentes caracterizam-se por conterem diversos corantes, sendo que uma parte destes não se fixa nas fibras durante o processo de tingimento, e sua descarga direta em corpos d'água provoca poluição no ecossistema (DEMIRBAS, 2008).

Os processos de tratamento de efluente têxtil, geralmente, estão fundamentados nas operações físico-químicas de precipitação e coagulação, seguidas de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Porém, mesmo sendo eficientes, tais processos possuem limitações, pois, muitas vezes, deixam a desejar na eficiência de remoção da cor, por exemplo (FU e VIRARAGHEVAN, 2000; DALLAGO, SMANIOTTO e OLIVEIRA, 2005). Por esta razão, estudos de adsorção ganham destaque em virtude da capacidade de tratamento deste aspecto (MEZOHEGYI et al., 2012).

Diferentes materiais adsorventes são avaliados, mas o emprego de carvão ativado para a remoção de corantes ainda continua sendo o mais aceito e empregado (SORNAS et al., 2017). Porém, visando abordar a problemática da geração de resíduos bem como produção sustentável, busca-se a utilização de materiais adsorventes alternativos. Conforme citado por Melo et al. (2016), são muitos os materiais lignocelulósicos em estudo para aplicação como adsorventes (bagaço de cana, bagaço de caju e casca de coco, resíduos da bananicultura, casca de arroz, entre outros). Estes possuem uma importante vantagem em virtude de sua disponibilidade a partir de fontes renováveis, custos baixos, biodegradabilidade e excelentes propriedades mecânicas.

Materiais lignocelulósicos são, geralmente, provenientes de fontes ou resíduos de biomassa, como madeira; plantas aquáticas e algas; colheitas agrícolas; resíduo sólido municipal; resíduo de processamento de alimentos, entre outros. Os principais constituintes moleculares da biomassa são hemicelulose, celulose e

lignina. Dentro deste contexto, encontram-se os resíduos da bananicultura, a partir do qual o adsorvente testado neste trabalho foi produzido.

O Brasil possui um total de, aproximadamente, 500.000 hectares de plantação de bananeiras, com uma produção estimada em 6.972 mil toneladas do produto, fazendo com que o país detenha a quarta posição no *ranking* dos maiores produtores, em termos mundiais, da fruta. Os estados que mais se destacam nesta cultura são Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo, Bahia, Pará e Minas Gerais (MAPA, 2016).

Um exemplo da valoração de resíduos, visando aplicação no tratamento de efluentes têxteis, são os estudos de desenvolvimento de materiais adsorventes a partir de materiais vegetais (CID et al., 2016; MARCHI et al. (2015). Uma das formas de obtenção destes adsorventes é por pirólise, como apresentado em pesquisas empregando resíduos de café (PEREIRA et al., 2008), erva-mate (GONÇALVES et al., 2006) ou têxteis (WILLIAMS; REED, 2004; NAHIL; WILLIAMS, 2010), entre outros. A utilização do carvão obtido da pirólise como adsorvente alternativo na remoção de contaminantes das águas residuárias, conforme o estudo realizado por Bhatnagar e Sillanpaa (2010), que cita que a utilização de resíduos agroindustriais transformados em carvão pirolítico, consiste em uma alternativa para desenvolver adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução dos custos na eliminação dos resíduos agrícolas.

O setor têxtil-confeccionista possui grande relevância no cenário brasileiro, conforme destacado pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – ABIT (2017, *web*). Bezerra (2014) destaca que a indústria têxtil brasileira tem demonstrado uma ampliação dos investimentos em tecnologia em toda cadeia produtiva do segmento (MACHADO e FUGINERI, 2012). Santos (2016) cita que, apesar da importância do setor têxtil no cenário econômico nacional, este é também destacado como altamente poluidor – isso porque, na cadeia têxtil, existem diversas etapas produtoras de efluentes, incluindo o tingimento – responsável pela geração de efluentes coloridos de difícil degradação. A indústria foi reconhecida como a fonte mais significativa de poluição das águas residuárias (ROBINSON *et al.*, 2001), relacionada, principalmente, à descarga de corantes que são altamente recalcitrantes e tóxicos (YUSUF et al., 2017).

Desta forma, vinculado aos conceitos da Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), instituída em 2010 – que estimula um gerenciamento moderno e adequado de resíduos, priorizando a diminuição na fonte geradora, a reutilização, a reciclagem e formas de tratamento para a redução de resíduos sólidos antes de serem encaminhados para os aterros sanitários (MAHLER et al., 2012), o presente estudo buscou avaliar a potencialidade do carvão gerado pela pirólise rápida das folhas de bananeira como adsorvente de contaminantes da indústria têxtil.

Destaca-se que não se encontrou relatos na literatura sobre o uso de carvão pirolisado deste tipo de resíduo. Ainda, estudos de adsorção de efluentes têxteis são, geralmente, focados na determinação de cinéticas de adsorção ou na eficiência de remoção apenas de cor e, para tanto, são realizados com efluentes sintéticos. Neste trabalho, visando avaliar a potencialidade do uso de um carvão obtido a partir de resíduos agroindustriais, testou-se o mesmo com a adsorção de efluente real da indústria têxtil, afim de avaliar a interação do adsorvente com diferentes contaminantes. Para tanto, avaliou-se seu uso para remoção de cor, sais, reagentes químicos ou sólidos e, para fins de comparação, utilizou-se carvão comercial de fonte vegetal (*pinus*) já validado comercialmente.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a potencialidade do carvão proveniente da pirólise rápida de folhas de bananeira como adsorvente de contaminantes de efluentes têxteis industriais.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar a influência da ativação química sobre a estrutura e capacidade adsorptiva do carvão proveniente da pirólise rápida das folhas de bananeira;
- b) Caracterizar o adsorvente quanto a sua composição química, estabilidade térmica e morfologia;
- c) Caracterizar os efluentes têxteis;
- d) Analisar a adsorção de contaminantes do efluente industrial;
- e) Avaliar a influência do pH, temperatura e agitação no processo de adsorção;
- f) Indicar potencialidade do uso de carvão estudado como adsorvente, a partir dos resultados obtidos e sua comparação com os do carvão comercial;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RESÍDUOS ALTERNATIVOS COMO BIOMASSA

De acordo com o Boletim Energético Nacional (BEN, 2015/2016), o Brasil teve uma participação de 41,2% de energias renováveis em sua matriz energética, comparada com uma média de apenas 13,5% mundialmente. Isto se dá devido à grande quantidade da energia hidráulica (11,3%) que abastece a maior parte da energia elétrica nacional, mas principalmente da quantidade de biomassa da cana-de-açúcar (16,9%) utilizada para produção de energia. Neste sentido, a biomassa tem destaque no país, apresentando diversas oportunidades de estudos e aplicações não só para o setor energético.

A palha do milho, o bagaço de cana-de-açúcar e os resíduos da bananicultura são alguns exemplos de resíduos agroindustriais alternativos para aplicação como biomassa (ZAID et al., 2017; CALIXTO, 2016). Em virtude de características como baixo custo e pronta disponibilidade, resíduos podem ser aproveitados, reduzindo custos de produção e a poluição ambiental. Para tanto, novas tecnologias devem ser desenvolvidas com a finalidade de transformar resíduos em novos produtos, para que os materiais residuais deixem de ser problema e se tornem soluções.

A biomassa consiste em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre está presente em menores proporções, e alguns tipos de biomassa contêm também porções significantes de espécies inorgânicas (YAMAN, 2004). Resíduos lignocelulósicos são compostos de celulose, hemicelulose e lignina e diversas aplicações vem sendo destinadas a este tipo de biomassa. Destaca-se no setor energético a produção de etanol de segunda geração e/ou energia elétrica a partir do bagaço de cana (CARPIO; SOUZA, 2017) e resíduos da bananicultura (SOUZA et al., 2017). Gordura animal na produção de biodiesel; no setor moveleiro a produção de painéis do tipo MDF; como reforço para uma gama de polímeros e como adsorvente de variados materiais como metais (KRISHNAN; SREEJALEKSHMI; BAIJU, 2011), fenóis (HAMEED; RAHMAN, 2008) e corantes

(THEYDAN; AHMED, 2012). Desde a década de 80, pesquisas são conduzidas visando à produção de carvões ativados a partir de resíduos agrícolas de amêndoa, coco, avelã, noqueira, pêssego e ameixa, uva e madeira diversas como eucaliptos e palmeiras (LUA; GU, 2004).

2.1.1 Resíduos da bananicultura

Estima-se que as bananas são cultivadas globalmente em uma área de 10 milhões de hectares, que produzem cerca de 84 milhões de toneladas da fruta, dos quais pouco mais de 10% são exportados. Os principais países produtores são: Índia, Brasil, Equador, Colômbia, Indonésia, Filipinas e China. Na América do Sul, as condições ecológicas favorecem o seu desenvolvimento, sendo o Brasil o maior produtor (RUSCH e THEIS, 2015). Como alimento, é considerada uma das culturas mais importantes do mundo, ocupando a quarta cultura em importância, depois do arroz, trigo e leite. Só na África Central e Ocidental, é a principal fonte de alimentação de 270 milhões de pessoas (SANTOS et al., 2009).

Quando se trata da escolha da biomassa a ser utilizada como alternativa ao descarte do resíduo gerado, comumente permeiam o uso de resíduos de alta disponibilidade na região. Assim, para o desenvolvimento deste trabalho deu-se destaque para os resíduos da bananicultura. Conforme já citado, o Brasil se destaca como produtor deste fruto e Santa Catarina consiste em um dos estados produtores de relevância no país.

Ranieri e Delani (2014) afirmam que, no Brasil, a produção de banana ocupa lugar de destaque, chegando às vezes a ser considerado o segundo maior produtor de banana do mundo. Entretanto, sua participação no mercado externo chega a ser imperceptível devido às técnicas de colheita inadequadas e ao excesso de desperdício proveniente do pós-colheita.

Estima-se que o estado de Santa Catarina produza cerca de 100 milhões de quilos anuais da fruta. Dessa produção, 27% abastece o mercado interno catarinense, para ser consumida *in natura*; 15% da produção segue para ser

industrializada na forma de balas, doces, bombons, geleias, entre outros produtos, também no próprio estado; 40% destina-se a outros estados; e 18% é exportada, principalmente para os países do Mercosul. Ainda no estado de Santa Catarina, existem aproximadamente cinco mil propriedades agrícolas cuja principal fonte de renda é a bananicultura (MAPA, 2016).

Dentro do estado, a bananeira é uma cultura frutífera representativa também na região de Joinville, por apresentar a maior produtividade, sendo responsável por 87% do volume total produzido no estado, além de ser geradora de enormes quantidades de massa verde (EPAGRI/CEPA, 2015). Na Tabela 1 resumem-se alguns dados relativos a esta cultura em Santa Catarina e na região de Joinville.

Tabela 1. Área cultivada e produção da cultura da banana em Santa Catarina e na região de Joinville em 2015

Cultura de banana	Santa Catarina	Joinville
Área (hectares)	29.902	14.022
Produção (toneladas)	710.371	384.524

Fonte: EPAGRI/CEPA (2015).

De acordo com Fernandes (2012), para cada tonelada de fruto colhido, quatro toneladas de resíduos lignocelulósicos são geradas. A maior parte está relacionada ao pseudocaule (75%), seguido pelas folhas (12%), cascas (11%) e engaços (2%). Portanto, utilizando os dados da Tabela 1, e a relação de que cada tonelada de fruta produzida gera 4 toneladas de resíduo, estima-se que a quantidade de resíduo da bananicultura no estado de Santa Catarina em 2015 foi de aproximadamente 284 mil toneladas, e em Joinville 154 mil toneladas.

2.2 EFLUENTES TÊXTEIS

O setor têxtil apresenta um especial destaque devido à geração de grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ et al., 2002). O impacto visual

causado pelo descarte de efluentes contaminados com corantes afeta negativamente a estética, além de diminuir a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores. Isto influencia diretamente na redução da penetração da luz solar no ambiente, dificultando a sua capacidade de regeneração (GUARATINI e ZANONI, 2005). Dentro deste contexto, a remoção desses contaminantes da indústria têxtil vai além das razões estéticas, pois podem afetar drasticamente a qualidade da água, conferindo riscos à estabilidade dos ecossistemas aquáticos, bem como à saúde pública devido à sua toxicidade, característica mutagênica e carcinogênica para o ser humano (WEISBURGER, 2002; GOLOB et al., 2005). Além disso, quando refere-se ao lançamento de efluentes em corpo receptor, é preciso obedecer a determinadas legislações, destacando o CONAMA 430/11 e a Lei Estadual 14.675/09 no contexto do presente estudo.

Há uma grande preocupação no que refere-se às tecnologias desenvolvidas nos processos de tratamento desses efluentes complexos e de extrema diversidade, como aponta Zamora et al. (2002). Estudos elaborados por Wang et al. (2003) e Lu e Yang (2009) apresentam diferentes métodos que são utilizados para tratar efluentes aquosos coloridos. Todavia, não existe um método geral para descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil. A maior parte das indústrias realiza processos de tratamento fundamentados na operação de coagulação/floculação seguida de decantação e/ou flotação, para posterior ação biológica, principalmente com lodos ativados. As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação seguidos por flotação ou sedimentação apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado, mas a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos é deficiente (CARVALHO, 2010).

Na literatura, alguns trabalhos envolvem técnicas de adsorção e oxidação para o tratamento de efluentes. Os processos oxidativos, como o tratamento com ozônio (KOCH et al., 2002; PERALTA-ZAMORA et al., 1999; SARASA et al., 1998), fotocatalise heterogênea (HASNAT et al., 2005; VINODGOPAL et al., 1996) e via sistema Fenton (ASHRAF et al., 2005), baseiam-se no emprego de agentes oxidantes destinados a acelerar a degradação de diferentes contaminantes

orgânicos em meio aquoso. Já os processos que envolvem a adsorção, baseiam-se na remoção dos contaminantes pela interação do contaminante com algum material adsorvente.

Segundo Calvete (2011), estão registrados no *Colour Index* (Catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Alguns estudos indicam que, durante os processos de manufatura e processamento, aproximadamente 20-40% desses corantes são perdidos e lançados como efluentes industriais (HEMA e ARIVOLI, 2007; ESSAWY *et al.*, 2008).

Além dos corantes, outros produtos químicos auxiliares estão presentes na indústria têxtil, mais especificadamente na fase de acabamento, o que aumenta sua complexidade com relação à degradação e tratamento. No acabamento têxtil, por exemplo, são utilizados diversos produtos químicos: ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes orgânicos, resinas sintéticas, entre outros. A finalidade destes produtos é conferir propriedades como: peso, toque, recuperação da ruga, vinco permanente, impermeabilidade, fungicida, antitraça, antiestática, antiencolhimento, entre outros (RIBAS, 2014).

Os produtos geralmente utilizados no processo de tingimento são:

- a) Sequestrantes: interagem com os íons presentes no meio aquoso, mantendo-os em solução e evitando assim a formação de dureza que leva à precipitação dos corantes por formação de sais orgânicos.
- b) Fixadores: evitam a migração do corante do interior da fibra para o meio externo, devido à criação de pontes entre a molécula do corante e a fibra.
- c) Retardante: um agente químico adicionado ao banho de tingimento para reduzir a taxa na qual o corante se adsorve na fibra; ele é adicionado para evitar uma sobrecoloração de um tecido.
- d) Carrier: é uma substância química adicionada ao banho de tingimento com o objetivo de alcançar a dispersão de corantes sobre poliésteres num tempo razoável. O carregador pode evaporar da fibra após o tingimento ser alcançado. Eles são prejudiciais ambientalmente já que geralmente são derivados policlorados do bifenilo ou tricloroetileno. Um corante comercial é uma mistura de corante e carregador.

- e) Oxidantes: utilizados no branqueamento das fibras. O mais utilizado é o peróxido de hidrogênio, mas além deste podem ser utilizados ainda, o hipoclorito de sódio, clorito de sódio, entre outros.
- f) Redutores: menos frequentemente utilizados que os oxidantes. São empregados na eliminação do corante disperso à superfície das fibras sintéticas (operação designada por limpeza redutora).
- g) Tensoativos: são a base da maioria dos produtos auxiliares. Possuem a capacidade de reduzir a tensão superficial dos líquidos. As diferentes combinações de tensoativos permitem diferentes aplicações, como detergentes, dispersantes, emulgador, umectantes e alguns solventes (FREITAS, 2002).

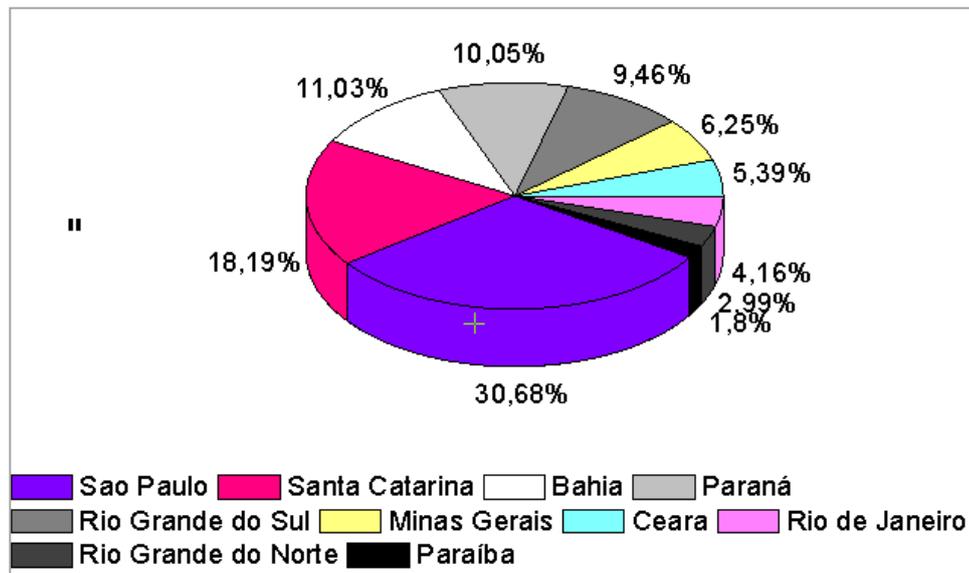
Nesse contexto, as indústrias têxteis geram efluentes com forte coloração, devido ao fato de parte do corante não se fixar completamente à fibra. O tratamento destes efluentes é bastante complexo por sua composição heterogênea e pela grande quantidade de material tóxico presente. Geralmente os efluentes têxteis apresentam altos valores de DBO e DQO, temperatura elevada, alta concentração de matéria orgânica e de metais pesados, pH variável, compostos orgânicos clorado, tensoativos e grande quantidade de sólidos suspensos (CISNEROS *et al.*, 2002).

BELTRAME (2000) realizou a caracterização do efluente têxtil de uma indústria que processa principalmente poliéster e algodão, isso devido a grande dificuldade da indústria têxtil em conhecer as propriedades físicas e químicas do efluente, bem como os agentes poluentes presentes no mesmo, devido aos diferentes processos utilizados e carga poluente bastante diversificada, por isso a necessidade da caracterização do mesmo. A concentração de DQO encontrada no tanque de equalização foi de 799,91 mgO₂/ L, 48,60 mg/ L de sólidos suspensos (possui relação com a turbidez do efluente), 524,30 mg/L de Cloretos e elevada concentração de alcalinidade, com 2900,74 mg CaCO₃/ L.

Ainda com relação a caracterização do efluente, tem-se a necessidade em atender os padrões de lançamento exigidos pelas legislações pertinentes – CONAMA 430/2011 e a Lei nº 14.675/2009 do Código Estadual do Meio Ambiente.

A potencialidade da problemática exposta pode ser evidenciada pelo panorama do setor têxtil. Existem cerca de 32 mil indústrias têxteis no Brasil (ABIT, 2017). De acordo com os dados da Relação Anual de Informações Sociais (RAIS) do Ministério do Trabalho e Emprego de 2015, a indústria têxtil emprega em torno de 1,6 milhões de trabalhadores. O Setor Têxtil e de Confecção Brasileiro tem destaque no cenário mundial, não apenas por seu profissionalismo, criatividade e tecnologia, mas também pelas dimensões de seu parque fabril, e é considerado o quarto maior produtor de vestuário do mundo, atrás apenas da China, Índia e Paquistão, de acordo com os dados do IEMI – Inteligência de Mercado (2015). Avaliando o cenário de exportações brasileiras por estado, os dez primeiros lugares somam 97,63% do faturamento em dólar, e o estado de Santa Catarina ocupa o segundo lugar, atrás apenas do estado de São Paulo, conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1. Exportações brasileiras de produtos têxteis e confeccionados em 2016



Fonte: MDIC – Sistemas ALICEWEB. Adaptado: Superintendência de Políticas Industriais e Econômicas – ABIT/SINDITÊXTIL SP, 2016.

2.3 PIRÓLISE

O processo de pirólise consiste na decomposição térmica que converte combustíveis sólidos em vapores de hidrocarbonetos condensáveis (denominados bio-óleo após sua condensação), gases não condensáveis e fração sólida (carvão) (BRIDWATER, 2012). Estes apresentam uma série de aplicações, em função das suas características e propriedades físicas e químicas.

O processo de pirólise recebe diferentes denominações de acordo com seu tempo de residência de vapor e faixa de temperaturas. A Tabela 3 apresenta a distribuição dos produtos de pirólise de acordo com as condições do processo.

Tabela 3 - Percentual dos produtos típicos dos diferentes tipos de pirólise (adaptado de Bridgewater, 2012).

Pirólise	Condições	Líquido	Sólido	Gás
Rápida	~500°C, curto tempo de residência (~1s)	75%	12%	13%
Intermediária	~500°C, tempo de residência entre 10 e 30s	50%	25%	25%
Carbonização	~400°C, longo tempo de residência (dias)	30%	35%	35%
Gaseificação	~750-900°C	5%	10%	85%
Torrefação	~290°C, tempo de residência (10-60min)	0%	80%	20%

O carvão aplicado no presente estudo foi obtido por Krohl (2014) através do processo de pirólise rápida das folhas de bananeira que, segundo Calixto (2016) é o principal tipo de pirólise utilizado para biomassa é o de pirólise rápida. Neste processo, as folhas de bananeira ressecadas foram trituradas em triturador forrageiro modelo CID 125 mm (Figura 12), com três passagens visando obter partículas com tamanho aproximado de 1 mm, adequado para o processo de pirólise, conforme descrito por Mesa (2004). A pirólise rápida dos resíduos folhas de bananeira foi realizada em um reator de leito fluidizado em escala piloto, cujas etapas são descritas a seguir (KROHL, 2014):

- No interior do reator foram adicionados 7 kg de areia (composta principalmente por quartzo), com o objetivo de aumentar a troca de calor com a biomassa;
- Foram injetados 10 Nm³/h de ar no interior do reator para fluidizar o leito;
- A temperatura interna do reator foi aumentada gradativamente até cerca de 560 °C e o tempo para atingir esta condição foi de aproximadamente 30 min;
- A biomassa foi então alimentada continuamente, com uma taxa de alimentação de 12 kg/h, através do silo e por intermédio de uma rosca alimentadora foi transportada ao interior do reator e a vazão de ar foi aumentada para 15 Nm³/h para estabilizar o leito;
- No reator, a biomassa foi pirolisada continuamente gerando os produtos gasosos condensáveis e não condensáveis, os quais foram encaminhado para um conjunto de ciclones sequenciais para a retirada de partículas finas de carvão que podem ter sido arrastadas com os gases;
- Os gases foram então resfriados em um condensador com água na temperatura ambiente, ocasionando a formação do bio-óleo, fase leve e fase densa, os quais foram separados em uma centrífuga;
- Os gases não condensáveis foram encaminhados a uma câmara de combustão, e a energia liberada na queima foi usada para aquecer o ar de fluidização;
- O sistema de aquisição de dados permaneceu operante durante todo o processo, permitindo o controle da pressão e temperatura no reator e nos sistemas de recuperação do bio-óleo;

O carvão vegetal é um produto importante resultante da pirólise. Sua utilização apresenta grandes vantagens em comparação com o uso de carvão mineral, por não conter mercúrio, enxofre e chumbo, e também pelo baixo índice de cinzas presente. Porém, pode também ser empregado em vários outros setores como refino de açúcar, como adubo, adsorvente, ou então na produção de gases de síntese com baixo índice de alcatrão (SAMANIEGO, 2007).

A pirólise rápida tem como principal produto o bio-óleo, que é produzido em altas quantidades, podendo atingir até 75% da biomassa alimentada (FERNANDES,

2012). Desta forma, o carvão obtido pode ser considerado um “resíduo” do processo de pirólise rápida, o qual pode ser aplicado, por exemplo, como um adsorvente alternativo na remoção de contaminantes das águas residuárias.

O carvão pirolisado difere em suas características em virtude do próprio resíduo que o gerou assim como das condições operacionais empregadas no processo (AHMEDNA, MARSHALL e RAO, 2000; LUA e GUO, 2004). Os materiais obtidos apresentam estruturas porosas que podem ser alteradas por meio de ativações químicas.

O uso de carvão ativado para tratamento de correntes gasosas e líquidas vem ganhando destaque desde 2006, conforme citado por Peláez-Cid et al. (2016). E nesta linha, a pirólise de resíduos vegetais vem sendo largamente aplicada como processo para produção de carvões ativados, aliado a reutilização de resíduos agroindustriais. Neste trabalho, carvão obtido a partir da pirólise rápida de folhas de bananeira foi testado para aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil (KROHL, 2014).

2.3.1 Carvão pirolítico como adsorvente

O carvão pirolítico é uma alternativa para desenvolver adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução dos custos na eliminação dos resíduos agrícolas, além de obedecer aos princípios da Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), instituída em 2010 – que estimula um gerenciamento moderno e adequado de resíduos, priorizando a diminuição na fonte geradora, a reutilização, a reciclagem e formas de tratamento para a redução de resíduos sólidos antes de serem encaminhados para os aterros sanitários (MAHLER et al., 2012).

Alguns estudos já foram realizados com a aplicação de carvão pirolítico de diferentes fontes das biomassas. Pode-se citar: endocarpo do fruto ouricuri para adsorção de azul de metileno (LIMA, 2017); pseudocaule da bananeira para adsorção de cor e matéria orgânica (ZAIDI et al., 2017); bagaço de cana para remoção de corantes (AHMEDNA, MARSHALL e RAO, 2000); torta de óleo de soja

(TAY, UCAR E KARAGÖZE, 2009); lodo residual das estações de tratamento de efluentes (ETE) para adsorção de corantes têxteis (RIBAS, 2014; SORNAS et al., 2017).

O carvão obtido, tanto no processo de pirólise quanto em outros processos, normalmente é seguido de ativação. A ativação física ou térmica consiste na remoção de carbono na estrutura porosa por ação da temperatura. Já a ativação química consiste no tratamento do material com algum agente químico. Em ambos, como resultado, espera-se o incremento nas propriedades do material adsorativo por meio de melhorias de propriedades como volume de poros e afinidade química. Por exemplo, a ativação química realizada com ácido fosfórico permitiu o incremento da área superficial de carvão pirolisado e ativado a partir de cascas de acácia negra em comparação com carvão comercial, conforme estudo realizado por Linhares, Marcílio e Melo (2016). Outro exemplo consiste no trabalho de Karagöz et al. (2008), onde demonstrou-se que a capacidade adsorativa é influenciada pelo grau de impregnação na ativação com ácido sulfúrico de carvão ativado obtido a partir de torta de óleo de girassol.

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção consiste de uma excelente tecnologia, podendo ser aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos. Para a remoção de contaminantes da indústria têxtil é de grande interesse, uma vez que alguns desses corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos e, conseqüentemente, o seu tratamento não pode depender somente da biodegradação (HAMEED et al., 2008).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos,

concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

O processo de transferência de massa pode ser afetado pelo tipo de adsorvente e pelo modo de preparação do mesmo, que define os tipos de grupos funcionais presentes na superfície. Outros fatores que também podem influenciar o processo de adsorção são: velocidade da agitação, temperatura, polaridade do solvente, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (HAGHSERESHT et al., 2002).

As moléculas que estão presentes em um fluido concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

A definição do adsorvente costuma ser a primeira fase do desenvolvimento de um processo de adsorção, o qual deve ser caracterizado por sua elevada seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada capacidade de adsorção para, desta forma, promover a remoção desejada (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção em carvão ativado é considerado o método mais econômico e eficiente, para remoção de diversos compostos, o qual tem sido muito usado para remover impurezas da água. Os carvões ativados podem ser fabricados na forma de pó ou na forma granular, a partir de uma grande variedade de matérias-primas. O carvão ativado granular (CAG) é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos existentes nos subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. O carvão ativado em pó é usado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular (CAG), a diferença está no tamanho, (aproximadamente 44

µm do pó frente a 0,6-4 mm do granular) que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados, geralmente, como aditivos em batelada (CASTILLA, 2004).

Diferentemente dos materiais carbonosos ativados que possuem elevada área superficial (300 a 2.500 m² g⁻¹), carvões pirolíticos, conforme a literatura relata, possuem baixa área superficial, porém, apresentam altas taxas de adsorção para moléculas grandes de corantes (LU e YANG, 2009).

2.4.1 Adsorção como tratamento de efluentes têxteis

Conforme já citado, a adsorção caracteriza-se pela adesão de partículas de um fluido a uma superfície sólida. Na indústria têxtil podem ser empregados os dois tipos existentes, a química (quimissorção) e a física (fisissorção). No primeiro caso, há a formação de ligações químicas entre o fluido adsorvido e a superfície sólida adsorvente. No segundo caso, existe a atuação de forças de Van der Waals.

Importante considerar que a adsorção pode ser influenciada por variações de temperatura, pressão e, também, pela área de superfície do adsorvente utilizado. Por esta razão, muitos estudos abordando diferentes adsorventes ou avaliações do processo são realizados com efluentes da indústria têxtil, a fim de favorecer a remoção de cor, elevada capacidade de adsorção; adsorção rápida; alta seletividade para diferentes concentrações de corante; tolerância a uma vasta gama de parâmetros de águas residuais.

Muitos trabalhos são realizados considerando-se apenas efluente sintético. Por exemplo, Al-Ghouti et al. (2003) estudaram a cinética de adsorção de corantes reativos amarelos, pretos e azul de metileno utilizando terra diatomácea. O efeito de condições operacionais sobre a adsorção de corantes ácidos pretos, verdes e azuis foi avaliada por Mahmoodi et al. (2011). Khaled et al. (2008) avaliaram a remoção de corantes azuis diretos utilizando adsorvente obtido de resíduos de casca de laranja, se o foco do trabalho for o estudo de novos materiais adsorventes com aplicação na indústria têxtil, mais difícil ainda são os estudos envolvendo efluentes reais da

indústria têxtil. Este fato é explicado devido a enorme variabilidade do efluente têxtil, além das diversidades de características a serem avaliadas no processo adsorptivo. Por exemplo, quando trata-se de efluente real, o foco tanto pode ser cor, quanto sólidos dissolvidos, sais ou reagentes químicos – conforme abordado neste trabalho.

3 METODOLOGIA

O objetivo deste trabalho consistiu na avaliação da potencialidade do uso de carvão (produzido pela pirólise de folhas de bananeira) como adsorvente em efluente de indústria têxtil. Desta forma, o trabalho foi dividido em duas grandes etapas: a caracterização e análise do carvão utilizado e os ensaios de adsorção com o carvão adsorvente. Neste último, por se tratar de uma avaliação com efluente real, buscou-se estudar a potencialidade da proposta de utilização do material avaliando-se quatro focos diferentes de adsorção: cor, sais, reagentes químicos e sólidos.

3.1 ADSORVENTES

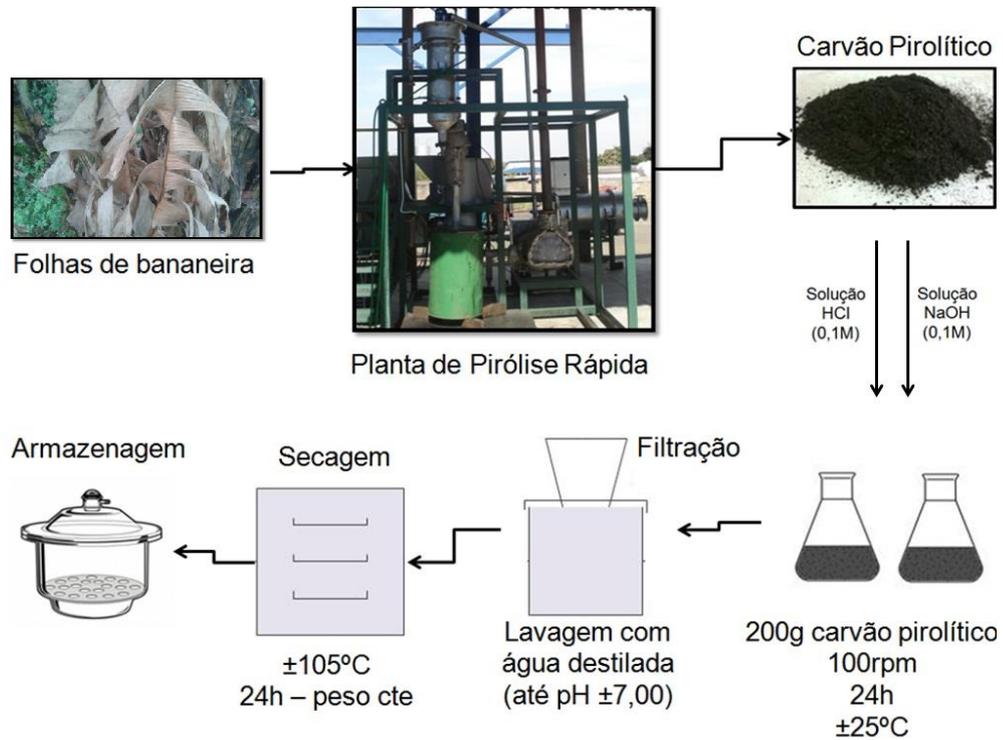
Neste trabalho, foi utilizado carvão obtido via pirólise rápida das folhas de bananeiras, obtido por Krohl (2014). O adsorvente foi submetido a dois tipos de ativação química (ácida e alcalina) com o propósito de, dentro da linha investigativa da potencialidade do uso do material, ter uma resposta indicativa a respeito da necessidade de ativação para trabalhos futuros. Ainda para fins comparativos, utilizou-se carvão comercial proveniente da madeira (*pinus*), já validado no mercado.

Para a ativação foi utilizado 2.000 mL de soluções ácida (HCl) e alcalina (NaOH) dispostas em erlenmeyers, que ficaram em contato com 200 g do carvão pirolítico. Estes foram submetidos à agitação constante em Shaker Certomat® HK – B.Braun e pHmetro PH METER MODEL PHS – 3B PHTEK, nas condições pré-estabelecidas ilustradas na Figura 2.

A fim de avaliar o impacto das soluções ácida e alcalina quando em contato com o carvão, realizou-se a determinação dos açúcares redutores presentes no filtrado com base no método do ácido 3-5-dinitrossalicílico DNS (MILLER, 1959), no qual um volume de 0,5 mL da amostra foi acrescentado a 0,5 mL de reagente de DNS sendo submetida a um tratamento térmico em banho termostático Isatom Brasil MOD 550D, a 100 °C por 5 min. Em seguida, os tubos foram resfriados em banho de

gelo e acrescidos de 5 mL de água destilada. A absorbância foi lida a 540nm em espectrofotômetro LKB Biochron - Novaspec II. Os resultados foram convertidos a concentração em g/L utilizando-se uma curva de correlação.

Figura 2. Fluxograma experimental da preparação do carvão e sua ativação



Fonte: Autor (2017).

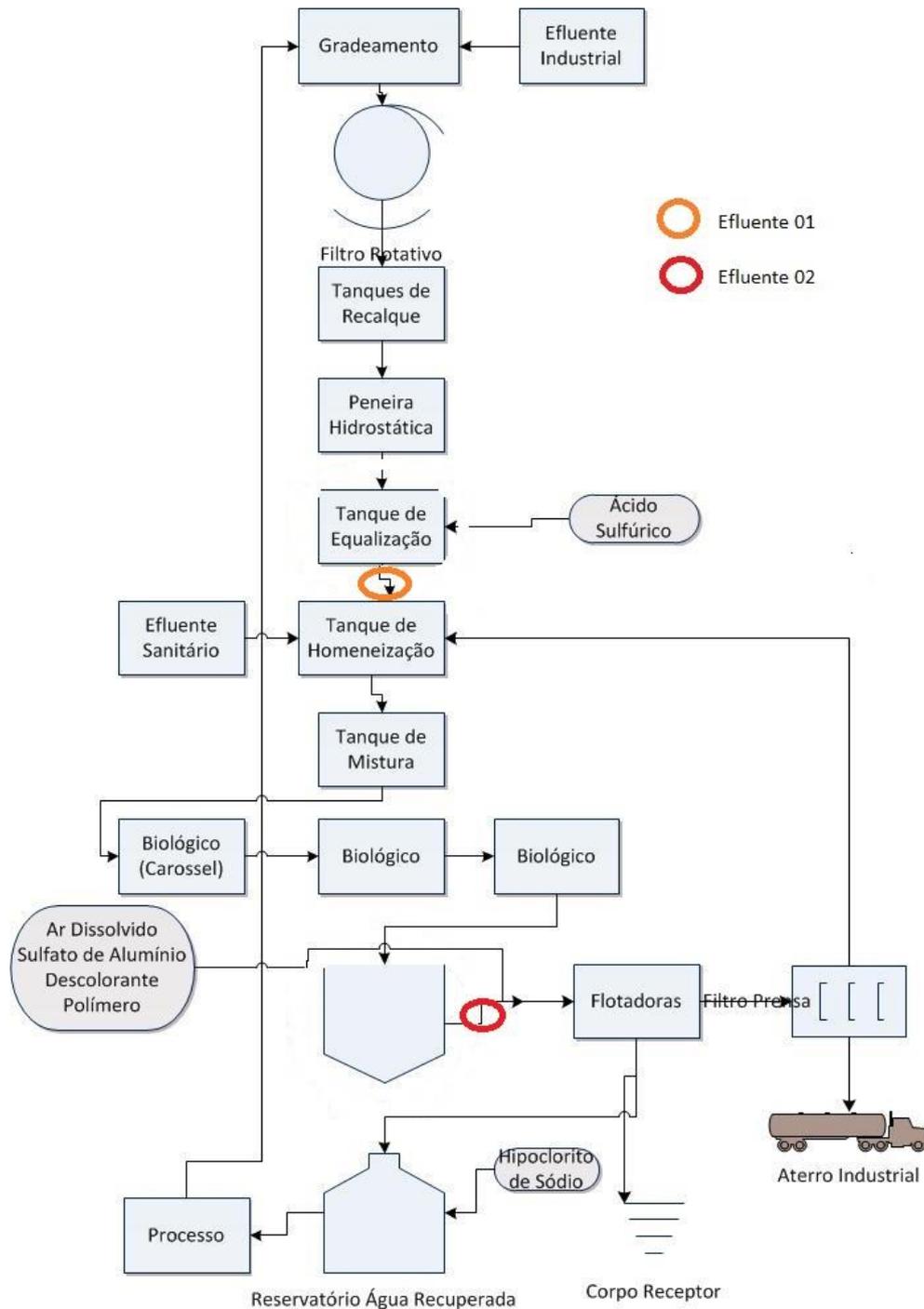
3.2 EFLUENTES TÊXTEIS

Os efluentes têxteis, com os quais foram realizados ensaios de adsorção, possuem como origem uma indústria têxtil localizada em Joinville, com foco na fabricação de artigos para cama, mesa, banho, decoração e artesanato. A fabricação é de 1.400 toneladas por mês, dentro de um portfólio que chega a 12 mil produtos.

Foram definidos dois pontos de coleta com características distintas: um com maior e outro com menor potencial poluidor. Esta definição visou avaliar a potencialidade do carvão ativado em correntes com diferentes faixas de

concentração de poluentes visto que diferentes objetivos de adsorção foram estudados neste trabalho. Estes pontos de coleta, assim como o sistema completo de tratamento de efluentes, estão representados no fluxograma ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes



Fonte: Autor (2017).

De modo a evitar influências externas na avaliação da potencialidade do adsorvente, as amostras foram coletadas no mesmo período, totalizando 10 litros para cada ponto de amostragem. Além disso, atentou-se quanto à coleta e armazenagem da amostra dos efluentes segundo as orientações da ABNT NBR 9898, de junho 1987.

Os efluentes em estudo foram caracterizados através das análises de cor aparente, turbidez, DQO, condutividade e pH, isso tanto para as amostras anteriores ao tratamento via adsorção como para as amostras após o tratamento. Esta caracterização foi realizada em consonância com os objetivos de adsorção que serão avaliados: remoção de cor, sólidos, reagentes químicos e sais, respectivamente.

A fim de evitar a interferência de quaisquer resíduos sólidos provenientes do carvão pirolítico na leitura dos resultados, as amostras foram previamente filtradas em filtro qualitativo, com poros de diâmetro 45 µm, para então serem submetidas aos métodos descritos no Quadro 1. Tais análises foram realizadas antes e depois dos ensaios de adsorção

Quadro 1. Análises de caracterização do efluente bruto e tratado

Análises	Denominação	Equipamento
Cor Real	<i>Color, Yelowness, 250YI</i>	Espectofotômetro marca HACH – modelo DRI 4000U
Turbidez	<i>Turbity, Absorb, 5000FAU</i>	Espectofotômetro marca HACH – modelo DRI 4000U
DQO	COD 150° 120'	Espectofotômetro marca HACH – modelo DRI 4000U/ Digestor marca HACH
Condutividade	Conduity	Conduvímetero marca Lutron e modelo CD-4303
pH	Potencial Hidrogeniônico	pHmetro marca PH METER e modelo PHS – 3B PHTEK,

Fonte: Autor (2017).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO

Para a etapa de caracterização do carvão, técnicas analíticas, químicas e físicas foram empregadas cuja descrição encontra-se no Quadro 2. Vale salientar que um carvão comercial também foi caracterizado a fim de verificar quais as características das ativações propostas favoreceram a potencialidade de adsorção quando comparado com um adsorvente já validado no mercado, suas informações técnicas encontram-se na Figura 4.

Figura 4. Dados ficha técnica do carvão comercial utilizado para fins de comparação.

	FICHA TÉCNICA	Rev: 00
Código: FT – 067	CARVÃO ATIVO PÓ	Pág: 1 / 1
<p>Sinônimo: Sorbius-LA, carvão ativo pulverizado, carvão ativado, carvão amorfo ativado, carvão de madeira (<i>pinus</i>).</p> <p>Fórmula molecular: nC (carbono amorfo)</p> <p>Peso molecular: não aplicável</p> <p>Nº ONU: 1362 - Classe de Risco: 4.2 - Nº de Risco: -x- 40</p> <p>CAS: 7440-44-0</p> <p>Aspecto: Pó negro e fino, inodoro e insípido.</p> <p>Teor de umidade (ao embalar): Máx. 10 %</p> <p>Índice de iodo: mínimo 800 mgI₂/g</p> <p>pH do extrato aquoso: 5,5 a 7,0</p> <p>Teor de cinzas: máximo 8 %</p> <p>Granulometria menor que 325 mesh: 50 a 70 %</p>		

Quadro 2. Análises de caracterização do carvão

Análises	Metodologia	Amostras avaliadas
Química aproximada	Aplicação da norma ASTM D1762-84. Foram pesadas aproximadamente 0,5 mg das amostras em balança analítica Sartorius BP 110 e estas foram submetidas à estufa da marca QUIMIS, modelo Q – 137 B242, a 105°C por 3h.	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina, e carvão comercial (triplicata).
Análise termogravimétrica	Amostras submetidas à atmosfera inerte de N ₂ , de 25 a 1000°C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, em analisador térmico simultâneo, modelo TAINstruments Q-50 no Laboratório de Pesquisa em Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina, e carvão comercial.
Química da superfície	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), por pastilhas de KBr, bandas de 400 a 4.000 cm ⁻¹ e sensibilidade de 4 cm ⁻¹ no Laboratório de Pesquisa em Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina, e carvão comercial.
Análise BET	Determinação da área superficial pelo equipamento Quantachrome Instruments – Autosorb-1 via método de BET, na central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina, e carvão comercial.
Determinação das frações lignocelulósicas	Metodologia de Van Soest e Wine (1968), com determinação de hemicelulose, celulose, lignina e cinzas.	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina (triplicata).
Determinação de açúcares redutores	Análise do filtrado com base no método do ácido 3-5-dinitrossalicílico DNS (MILLER, 1959).	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina.
Análise química elementar	Teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio, na Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina, e carvão comercial.
Índice de Azul de Metileno (IAM)	Indicação de porosidade (mesoporos), no Laboratório de Pesquisa em Biotecnologia I da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. A análise foi realizada seguindo o procedimento descrito por Dias (2013), em duplicata, onde foram preparados 250 mL de solução estoque de AM, à concentração de 10.000 mg.L ⁻¹ .	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina, e carvão comercial.
Número de Iodo	Indicação de porosidade (microporos), no Laboratório de Pesquisa em Biotecnologia I da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. A análise foi realizada segundo a norma NBR 12073/MB-3410 (ABNT, 1991).	Carvão sem ativação, com ativação ácida e alcalina, e carvão comercial.

Fonte: Autor (2017).

Os métodos para indicação de porosidade são mais detalhados a seguir:

Índice de azul de metileno (IAM): A molécula de azul de metileno (AM) ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) é utilizada para a obtenção de estimativas sobre a quantidade de mesoporos presentes em um carvão. Os valores deste índice podem ser utilizados como indicadores primários da capacidade adsortiva desses materiais (BAÇAOUI *et al.*, 2001). A análise foi realizada seguindo o procedimento descrito por Dias (2013), em duplicata, onde foram preparados 250 mL de solução estoque de AM, à concentração de 10.000 mg.L^{-1} .

Com a finalidade de se construir uma curva de calibração, foram preparadas 9 soluções diluídas a partir da solução estoque, de modo que os valores das concentrações dessas soluções fossem determinados a fim de manter a faixa linear da relação entre a absorvância e a concentração do AM, favorecendo a lei de Lambert Beer. Foi empregado um espectrofotômetro com comprimento de onda 665 nm.

Para determinação da adsorção de azul de metileno pelas amostras de carvão foram pesadas diferentes massas desse material (0,1 g, 0,2 g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g e 1,0 g) e colocadas em erlenmeyers contendo 20 mL de uma solução a 100 mg.L^{-1} de AM. Na sequência, foram deixadas sob agitação por 12 h, a uma rotação de 100 rpm. Após este processo, as amostras foram deixadas em repouso por, aproximadamente, 2 h. Finalmente, a solução foi filtrada a vácuo e o filtrado foi separado para determinação da concentração residual de AM.

A leitura da absorvância foi realizada utilizando espectrofotômetro com comprimento de onda 665 nm e a quantidade de azul de metileno adsorvido em cada solução foi determinada utilizando a Equação 02:

$$q_{eq} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (02)$$

Onde: q_{eq} é a quantidade de azul de metileno adsorvido no equilíbrio em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 é a concentração da solução de azul de metileno inicial em mg.L^{-1} ; C_e é a concentração da solução de azul de metileno no equilíbrio em mg.L^{-1} ; V é o volume

da solução de azul de metileno em L; M é a massa do adsorvente em g (NUNES e GUERREIRO, 2011).

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Inicialmente, determinou-se o pH inicial da solução a partir da obtenção do pH_{PCZ} para ambos os carvões ativados, conforme metodologia descrita por Deolin et al. (2013):

- O procedimento para a análise do pH_{PCZ} consiste em adicionar 20 mg do adsorvente, pesado em balança semi analítica DeltaRange® Mettler PM 4600, em 20 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, realizou-se a leitura em pHmetro PH METER MODEL PHS – 3B PHTEK. Após 24 h de equilíbrio em banho termostático, sob agitação de 100 rpm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em Shaker Certomat® HK – B.Braun, as soluções são filtradas em filtro com diâmetro dos poros de $45 \text{ }\mu\text{m}$, o pH final da solução anotado. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão. Neste trabalho, os testes foram realizados em triplicata.

A partir destes dados, foi possível selecionar valores de pH inicial para os ensaios de adsorção. Associado a estas variáveis, foram avaliadas também a temperatura e agitação do processo. Os experimentos foram programados a partir de um planejamento experimental 2^3 com ponto central (Tabela 2), cuja descrição completa encontra-se no Apêndice A. Para cada ensaio de adsorção utilizou-se um volume de 50mL de efluente e 1g dos carvões ativados em estudo.

Convém ressaltar que o objetivo deste trabalho não consistiu em uma análise estatística relacionada às variáveis estudadas no processo de adsorção. Porém, como os experimentos foram idealizados a partir de um planejamento experimental, a análise considerou resultados de efeitos significados e interações entre efeitos. Para tanto, utilizou-se a significância com $p < 0,05$. As respostas utilizadas consistiram de DQO, que indica o oxigênio consumido na degradação e oxidação da

matéria orgânica quimicamente, cor aparente para remoção de cor, condutividade para determinação da presença de sais e turbidez para a remoção de sólidos.

Tabela 2. Condições aplicadas nos ensaios de adsorção

Condições variáveis	Ativação ácida			Ativação alcalina		
	-	0	+	-	0	-
pH inicial	4	6	8	6	7	8
Temperatura (°C)	20	28	36	20	28	36
Agitação (rpm)	100	140	180	100	140	180

Fonte: Autor (2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS

Vale salientar que os efluentes têxteis, em geral, possuem elevada complexidade na sua composição, como presença de corantes, sais e reagentes químicos e sólidos, por exemplo, que competem entre si na ocupação dos sítios ativos presentes no adsorvente. Por esta razão neste estudo que visou a aplicação de um efluente real, com composição constituída por tais componentes variados não apenas a remoção de cor, mas também DQO, turbidez e condutividade foram abordados como respostas.

De forma a abranger todas estas características assim como a variabilidade de concentração encontrada em efluentes têxteis, amostras de dois pontos da ETE da indústria têxtil foram testadas. Na Tabela 3 apresentam-se os resultados das análises realizadas nestas amostras.

Tabela 3. Caracterização das amostras dos efluentes têxteis industriais utilizados

Efluentes	DQO (mg/L)	Cor (PtCo)	Turbidez (NTU)	Condutividade (μ S)	pH
1 (tanque de equalização)	676	95,00	57,00	2,35	6,55
2 (saída do decantador)	228	14,70	17,00	2,71	8,21

Fonte: Autor (2017).

É possível visualizar que a amostra do efluente proveniente do tanque de equalização possui os valores mais altos em três dos quatro parâmetros estudados, com exceção consiste na condutividade que foi mais alta na amostra da saída do decantador. Se avaliarmos o fluxograma de tratamento as contribuições após o tanque de equalização estão relacionadas a entrada de efluente sanitário e filtrado do filtro prensa, este último pode carregar íons dos produtos dosados nas etapas antecedentes, como o sulfato de alumínio por exemplo, e desta forma causar incremento nos resultados de condutividade do efluente.

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Como quatro respostas diferentes estão sendo avaliadas neste trabalho, com dois efluentes (de maior e menor carga poluidora), os resultados de adsorção foram avaliados para cada parâmetro isoladamente, de acordo com as condições pré-estabelecidas e suas interações. Também destaca-se que apresenta-se os resultados de adsorção são apresentados anteriormente aos de caracterização do carvão pois estes últimos são utilizados como base para a discussão. Os testes de adsorção foram realizados apenas com carvões ativados, visto que entende-se que existe a necessidade da ativação para que o carvão seja competitivo com os comerciais já existentes, como demonstrado em muitos estudos da literatura.

Os experimentos enumerados nos resultados apresentados em sequência referem-se aos estipulados pela matriz experimental (Apêndice A), cada qual com suas condições de temperatura e agitação pré-determinadas.

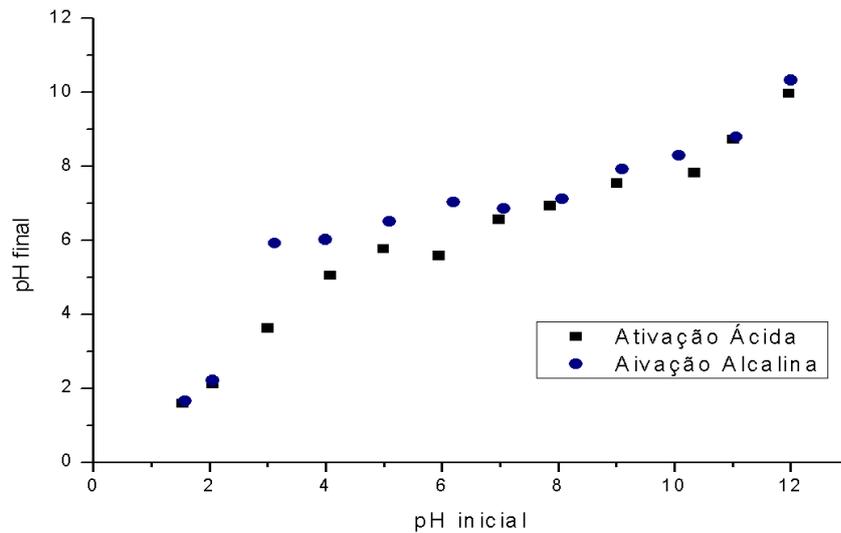
4.2.1 Determinação do pH_{PCZ}

Para ambos os tipos de ativação o pH_{PCZ} foi encontrado próximo da neutralidade, resultado este que pode ser observado na Figura 4.

A superfície é protonada em pH menor que o pH_{PCZ} , que é de 6,50 para o carvão com ativação ácida e 6,80 para o carvão com ativação alcalina, favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa; e desprotonada para pH maior que o pH_{PCZ} , favorecendo o comportamento oposto.

Segundo Hassemer e Sens (2002), os efluentes têxteis caracterizam-se por uma grande variação de cargas, em razão da própria variação do processo. No processo são utilizados corantes, tensoativos espessantes e produtos químicos diversos que tornam o efluente muito complexo, geralmente com altas concentrações de DBO e DQO e com diferentes características de biodegradação.

Figura 4. Obtenção do pH_{PCZ} para carvão com ativação ácida e alcalina



Fonte: Autor (2017).

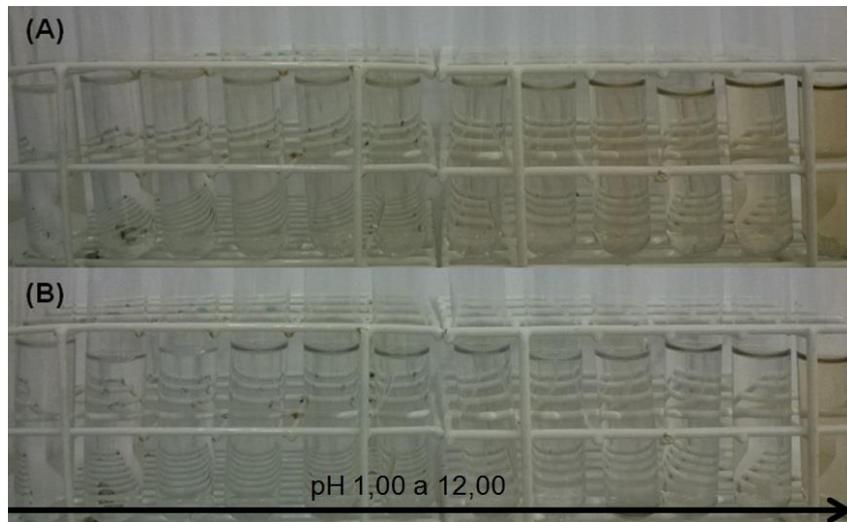
De acordo com Santos et al. (2014), quando o adsorvente estiver em contato com pH inferior ao seu pH_{PCZ} , este irá adquirir uma carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions (SCHIMMEL *et al.*, 2010).

Na Figura 5, ilustra-se o aspecto visual do filtrado após a análise, em ordem crescente de pH. Percebeu-se que, quando as soluções começam a apresentar característica alcalina, ocorre um incremento na coloração, inviabilizando o uso dos carvões em pHs elevados quando aplicados ao efluente têxtil em estudo (um dos principais objetivos é justamente a remoção de cor presente nas amostras). As amostras em pHs ácidos visualmente não demonstraram incremento de cor, com exceção ao pH 12.

Desta maneira, de acordo com resultados das variações de pH na análise de pH_{PCZ} , os níveis do planejamento experimental com relação ao pH da solução inicial foram fixados de tal maneira:

- a) Na faixa de pH de 4,00 a 8,00 para o carvão com ativação ácida e;
- b) Na faixa de 6,00 a 8,00 para o carvão com ativação alcalina.

Figura 5. Aspecto visual do filtrado após análise pH_{PCZ} : (a) filtrado proveniente do ensaio de pH_{PCZ} com carvão de ativação alcalina; (b) filtrado proveniente do ensaio de pH_{PCZ} com carvão de ativação ácida



Fonte: Autor (2017).

4.2.2 Avaliação da remoção de cor

Avaliando primeiramente a adsorção da cor aparente do efluente de maior potencial poluidor, proveniente do tanque de equalização (Efluente 01), nas duas condições de ativação do carvão pirolítico, percebeu-se que apenas o carvão com ativação ácida apresentou resultados positivos, enquanto o carvão com ativação alcalina impactou de modo negativo, com a observação de um incremento na cor quando comparado com as condições iniciais do efluente (Figura 6). O cálculo do percentual de remoção levou em consideração as concentrações iniciais e finais dos ensaios de adsorção:

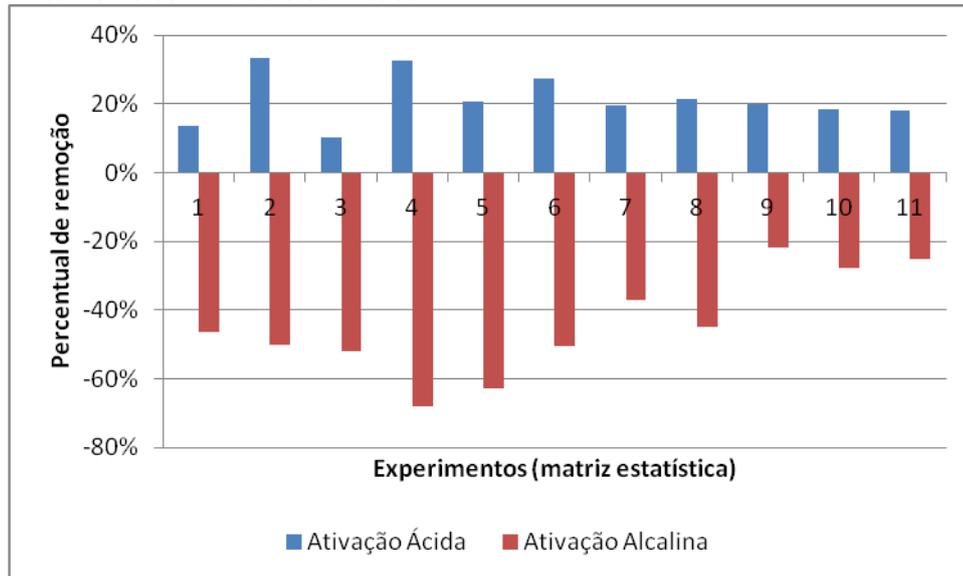
$$(C_i / C_f) * 100 \quad (3)$$

Sendo,

C_i – Concentração inicial (mg/ L);

C_f – Concentração final (mg/L);

Figura 6. Remoção de cor do Efluente 1 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com base



Fonte: Autor (2017).

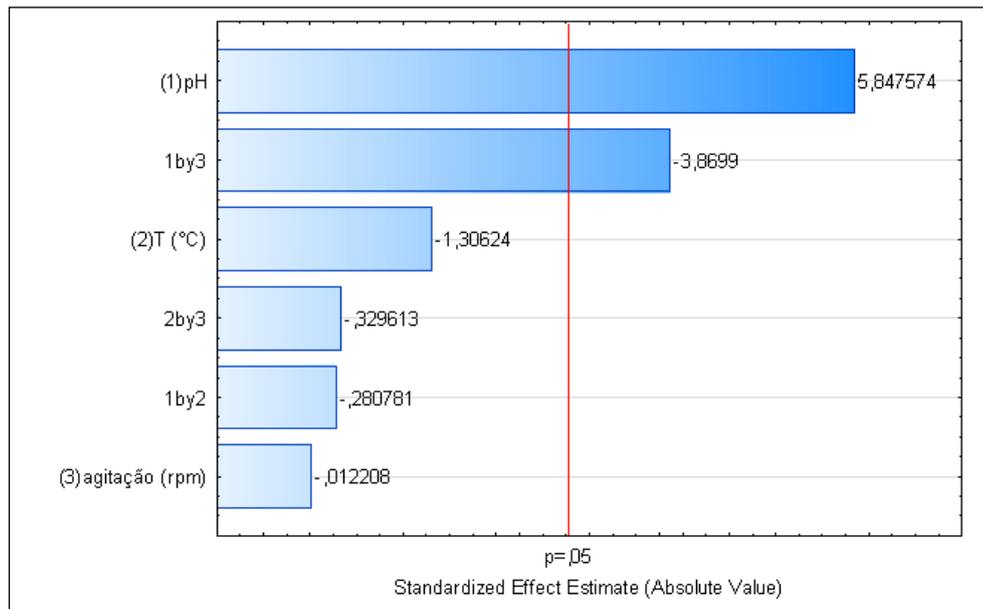
Observa-se que os experimentos 2 e 4 foram os que apresentaram maior remoção da cor aparente: 33,37% e 32,42%, respectivamente para a ativação ácida. Desta forma, tem-se que, com relação ao pH inicial da solução, aquele de maior valor mostrou-se mais eficiente na remoção de cor (pH 8,00), enquanto que a variação de temperatura não refletiu tanto neste resultado, visto que para o experimento 2 submeteu-se a solução a ± 20 °C e no experimento 4 a ± 36 °C. Para ambos os experimentos a agitação adotada foi de menor valor: 100 rpm.

De fato, avaliando-se os resultados do carvão pirolítico com ativação ácida isoladamente a partir do gráfico de Pareto (Figura 7), percebeu-se que há dois fatores que se apresentaram estatisticamente significativos: pH e a iteração deste com a agitação. Ainda, o pH é a variável de maior impacto nos resultados da adsorção e as temperaturas às quais os ensaios foram submetidos não apresentaram significância na remoção de cor aparente.

Os resultados negativos obtidos para remoção de cor permitem a construção da hipótese de que há dessorção de elementos que interferem na cor quando o carvão foi submetido à ativação alcalina. Também, destaca-se que os resultados de percentuais de remoção de cor com a ativação ácida com os maiores valores obtidos foram em torno de 30%. Neste caso, a hipótese levantada é a possível

competição por sítios ativos uma vez que este efluente possui elevada carga poluidora de todos os aspectos estudados.

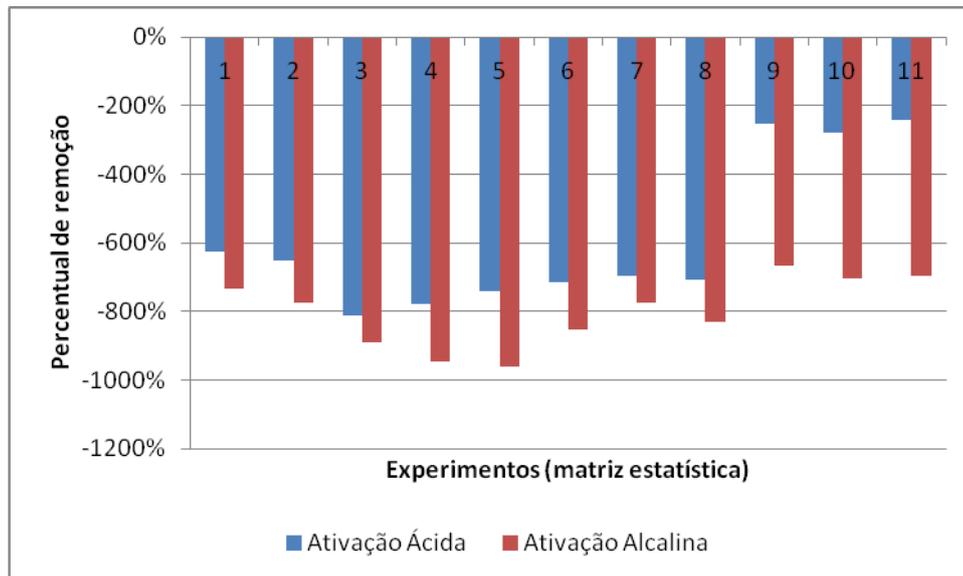
Figura 7. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de cor aparente do Efluente 1



Fonte: Autor (2017).

Desta forma, seria esperado que os resultados de remoção de cor com o efluente de menor potencial poluidor, proveniente do clarificado do decantador secundário, seriam mais favoráveis. No entanto, como pode ser visualizado na Figura 8, tanto o carvão com ativação ácida quanto alcalina mostraram-se ineficientes na remoção de cor aparente no efluente 2, pois ambos indicaram incremento potencial deste parâmetro. Quando considera-se que a amostra deste efluente provem de um ponto no que houve considerável remoção de cor (saída do decantador, após o tratamento biológico), percebeu-se que o carvão não é eficiente no ponto de menor concentração deste parâmetro, independente da ativação realizada.

Figura 8. Remoção de cor do Efluente 2 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com alcali



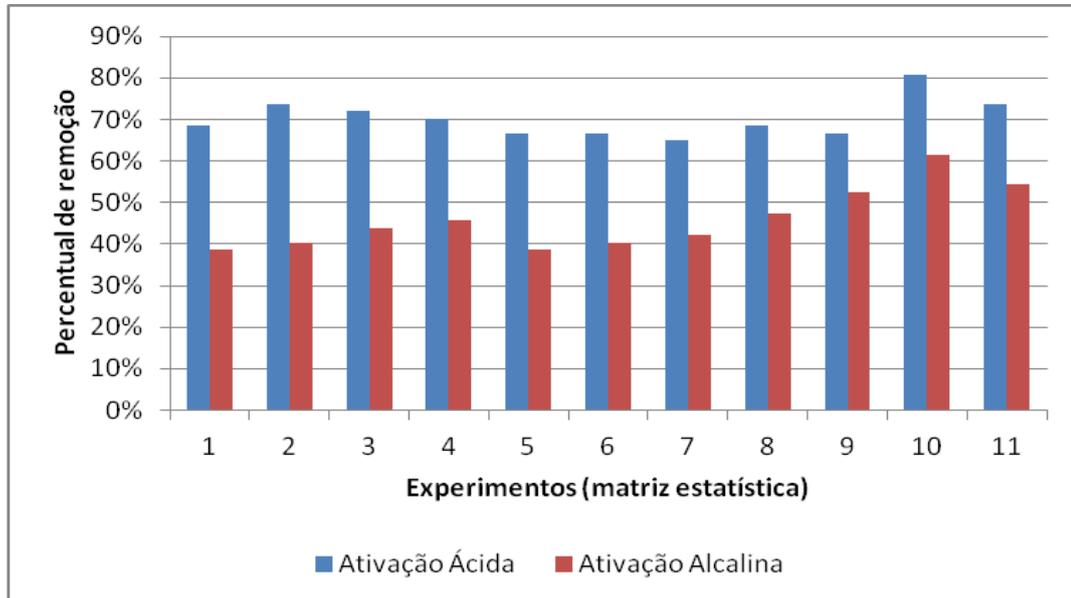
Fonte: Autor (2017).

Percebeu-se o carvão com ativação alcalina apresentou piores resultados em relação ao ácido, indicando uma tendência de comportamento com o observado nos ensaios realizados com o Efluente 1.

4.2.3 Avaliação da remoção de sólidos (turbidez)

Tanto o carvão pirolítico com ativação ácida bem como alcalina impactaram positivamente na remoção de turbidez no efluente de maior potencial poluidor (Efluente 1) conforme pode ser visualizado na Figura 9. Porém, a ativação ácida mostrou-se mais eficiente em todos os casos estudados, apresentando uma média de remoção de 70,14% e remoção máxima de 75% de turbidez no ensaio de número 10 (pH 6,00; 28 °C e 140 rpm). A ativação alcalina apresentou uma remoção média de 45,44%, e remoção média de 46% também no ensaio de número 10 (pH 7,00; 28 °C e 140 rpm).

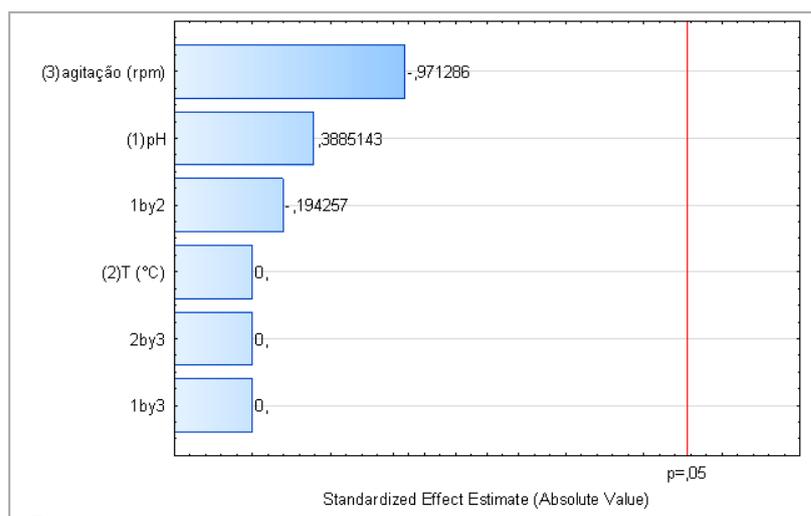
Figura 9. Remoção de turbidez do Efluente 1 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com base



Fonte: Autor (2017).

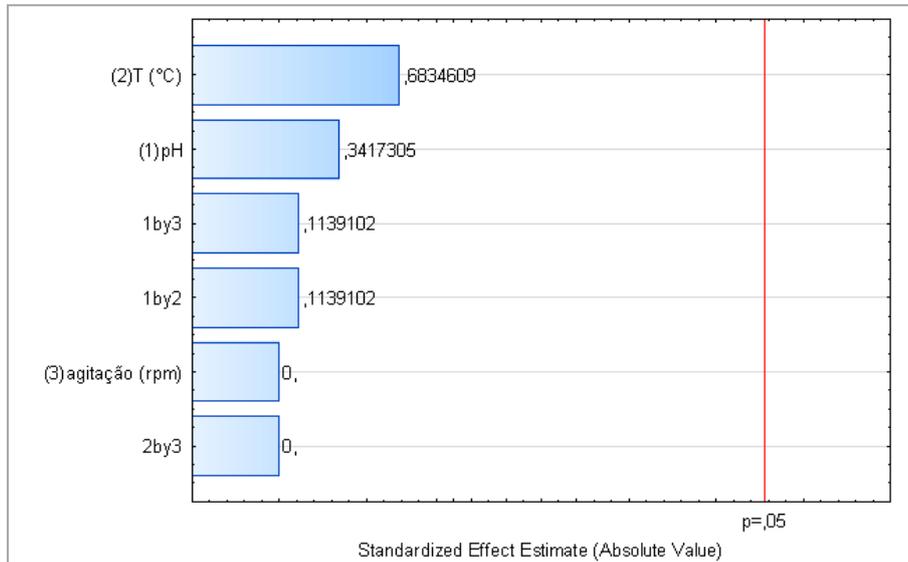
Estes resultados foram independentes das condições experimentais de pH, temperatura e agitação aplicadas nos ensaios de adsorção. Os resultados apresentados nos gráficos de Pareto ilustrados nas Figuras 10 e 11 mostram que nenhum efeito ou interação apresentou significância estatística para a remoção de turbidez no Efluente 1, independente da ativação realizada.

Figura 10. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de turbidez do Efluente 1



Fonte: Autor (2017).

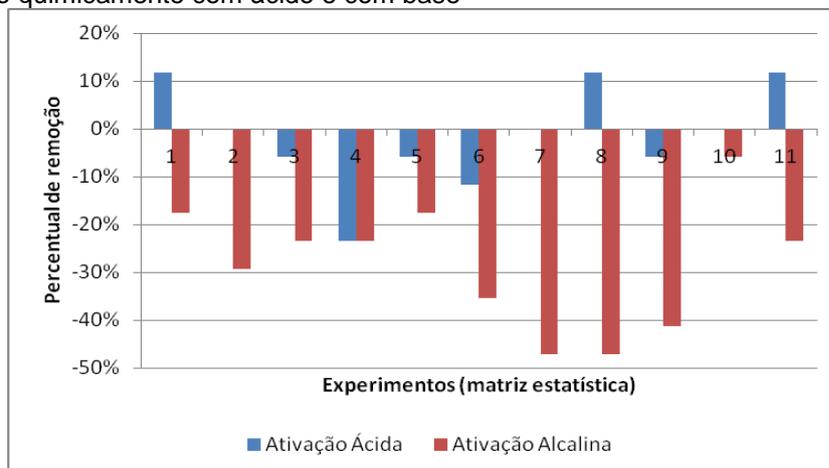
Figura 11. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação alcalina na remoção de turbidez do Efluente 1



Fonte: Autor (2017).

Já com relação a remoção dos sólidos do Efluente 2, poucos ensaios em que apresentaram resultado positivo, e estes estão relacionados à ativação ácida na qual o carvão pirolítico foi submetido. Ainda assim, os valores não ultrapassaram 12% de eficiência de remoção de sólidos associados ao aspecto de turbidez do efluente (Figura 12).

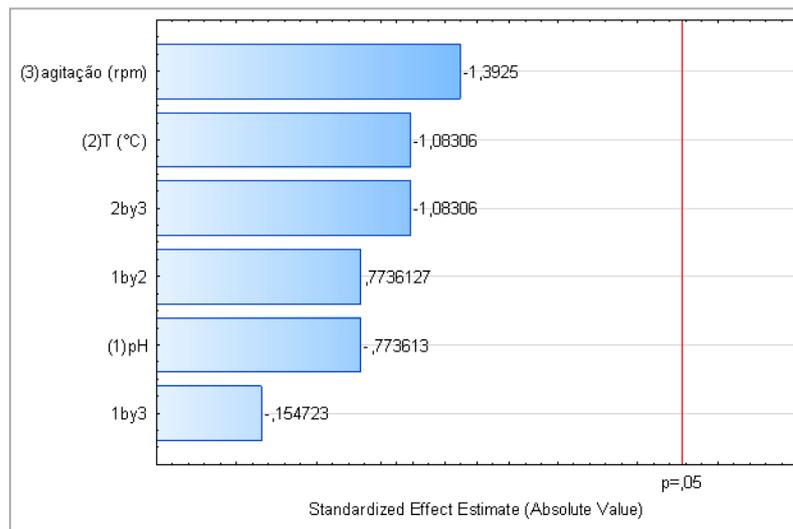
Figura 12. Remoção de turbidez do Efluente 2 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com base



Fonte: Autor (2017).

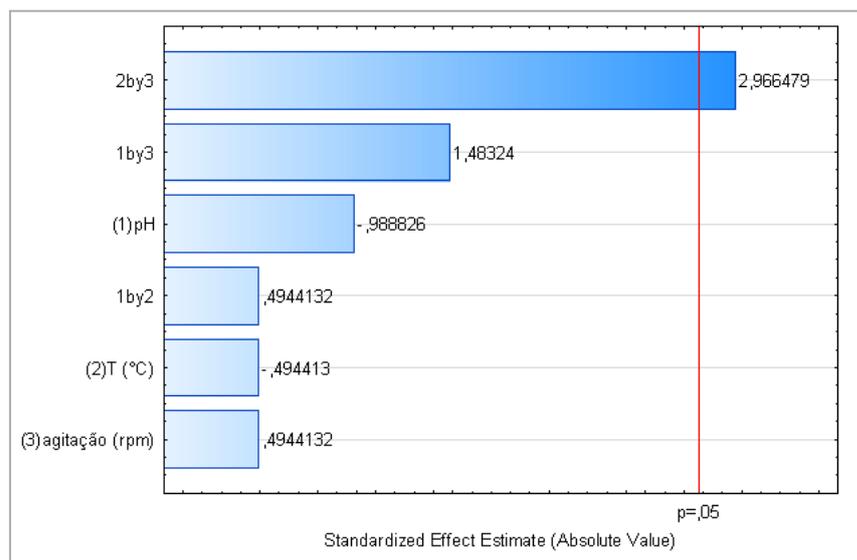
De acordo com as Figuras 13 e 14, a remoção dos sólidos (turbidez) via adsorção pelo carvão pirolítico com ativação ácida, não foi favorecida nas variações das condições pré-estabelecidas pelo planejamento experimental, nem de maneira isolada, nem com a interação das mesmas. Com a ativação alcalina, a interação entre temperatura e agitação mostrou-se significativa.

Figura 13. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de turbidez do Efluente 2



Fonte: Autor (2017).

Figura 14. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação alcalina na remoção de turbidez do Efluente 2



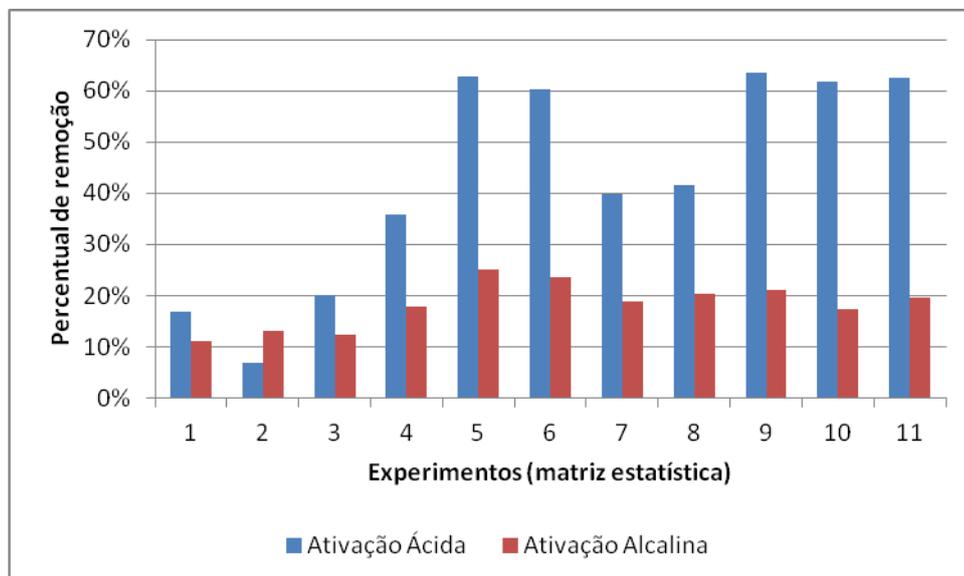
Fonte: Autor (2017).

4.2.4 Remoção de reagentes químicos (DQO)

A ativação ácida, quando comparada com a ativação alcalina, mostrou-se mais eficiente na remoção de DQO do Efluente 1 quando comparada com a ativação alcalina (Figura 12). Os maiores percentuais de remoção foram encontrados nos experimentos relacionados ao ponto central da matriz experimental (9, 10 e 11) e correspondem a média de 62,57% de remoção de DQO no Efluente 1. A ativação alcalina apresentou apenas cerca de 25% de remoção, sendo esta relacionada ao experimento de número 5, de menores valores de pH e temperatura e maiores valores de agitação.

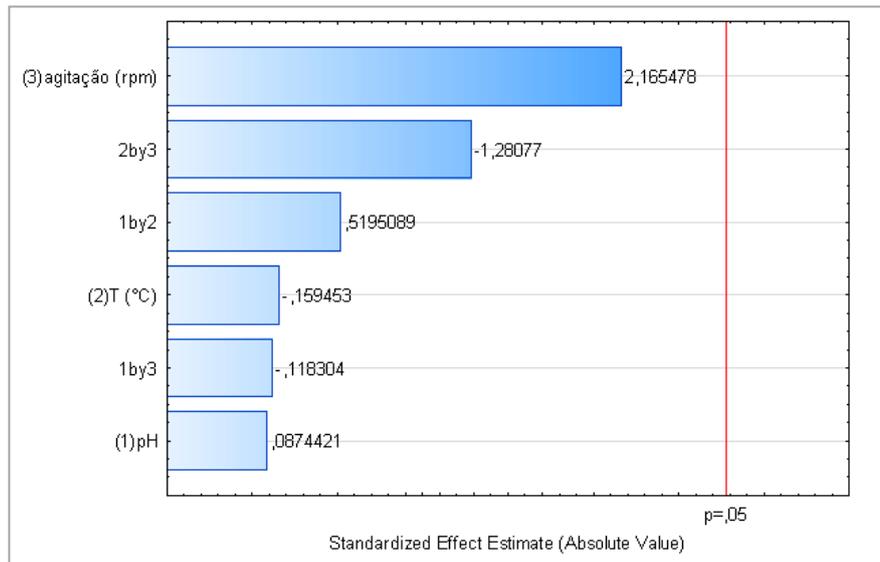
Assim, observou-se os resultados apresentados nas Figuras 15 e 16, e para a ativação ácida, nenhum fator ou interação foi significativo; enquanto que para a ativação alcalina o parâmetro de maior significância foi o de agitação, seguido por sua interação com a temperatura.

Figura 15. Remoção de DQO do Efluente 1 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com base



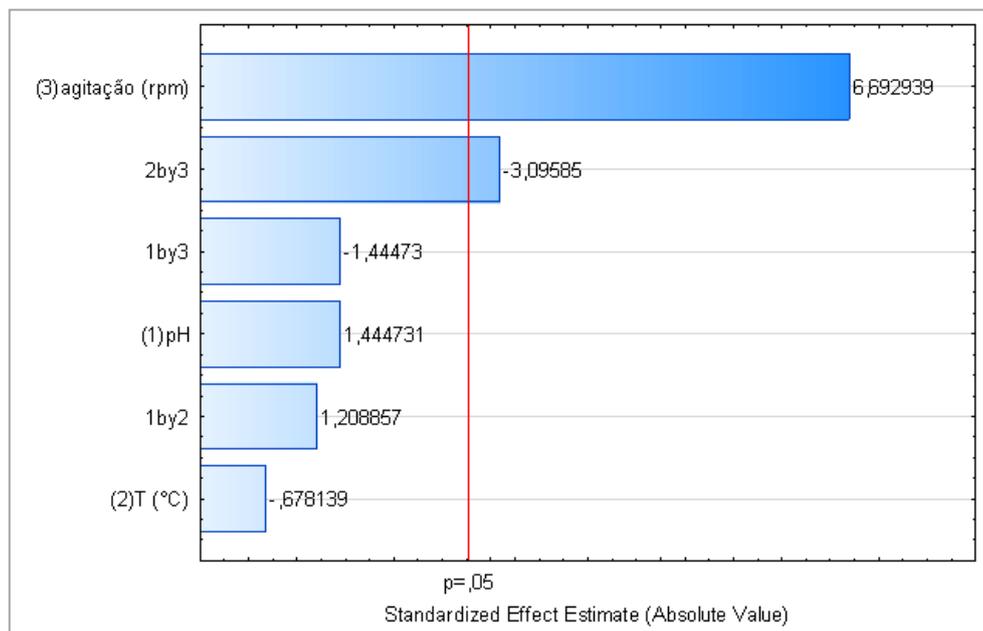
Fonte: Autor (2017).

Figura 16. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação ácida na remoção de DQO do Efluente 1



Fonte: Autor (2017).

Figura 17. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirolítico com ativação alcalina na remoção de DQO do Efluente 1

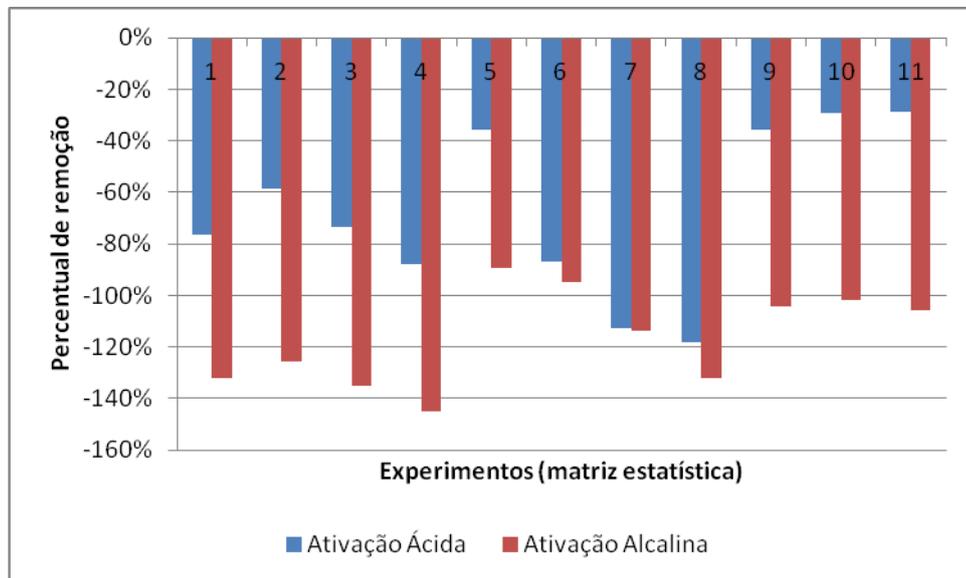


Fonte: Autor (2017).

Para o efluente de menor potencial poluidor (Efluente 2) em ambas as ativações houve apenas impacto negativo no resultado DQO, implicando que após o

ensaio de adsorção o efluente exigiu maior demanda química de oxigênio para sua degradação (Figura 18).

Figura 18. Remoção de DQO do Efluente 2 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com alcali



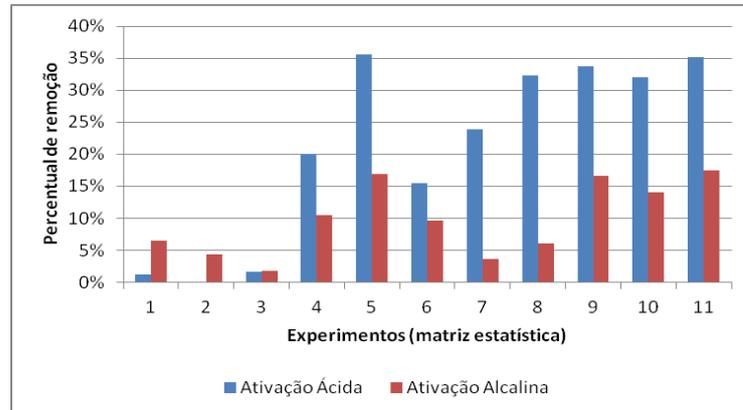
Fonte: Autor (2017).

4.2.5 Remoção de sais (condutividade)

A ativação alcalina apresentou pouca influência na remoção de sais, representados pelo resultado de condutividade, quando comparada com a ativação ácida, sendo que em alguns experimentos não impactam de nenhuma maneira. Tanto para a ativação ácida como para a alcalina, a máxima remoção foi encontrada no experimento de número 5, apresentando 35,66% e 16,94% de eficiência na remoção de sais, respectivamente (Figura 19).

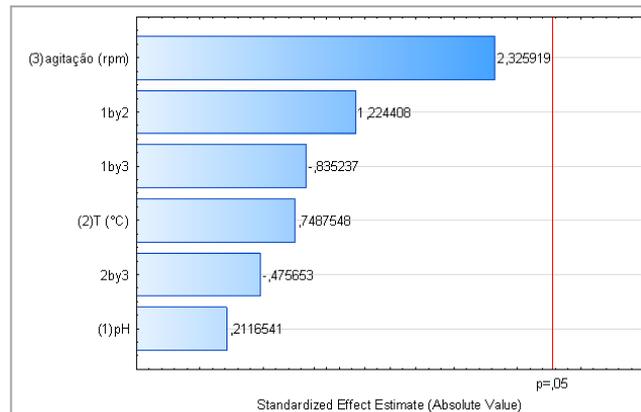
No experimento de número 5, o ensaio foi submetido aos menores valores de pH e temperatura, e maior velocidade de agitação da matriz experimental estatística. Porém, conforme apresentam os gráficos de Pareto para a redução nos valores de condutividade no Efluente 1, não houve nenhum parâmetro significativo em ambas as ativações (Figuras 20 e 21).

Figura 19. Remoção de condutividade do Efluente 1 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirólítico ativado quimicamente com ácido e com alcali



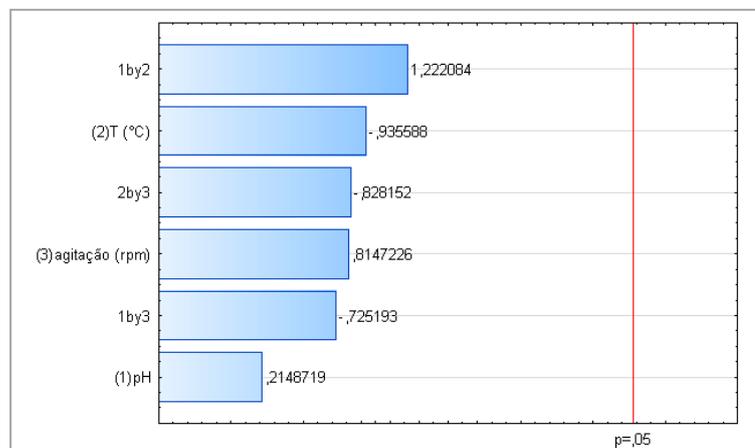
Fonte: Autor (2017).

Figura 20. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirólítico com ativação ácida na remoção de Condutividade do Efluente 1



Fonte: Autor (2017).

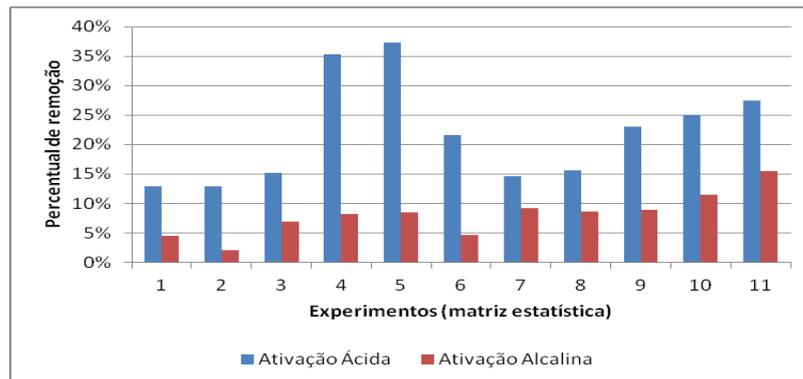
Figura 21. Gráfico de Pareto para a aplicação do carvão pirólítico com ativação alcalina na remoção de Condutividade do Efluente 1



Fonte: Autor (2017).

Diferentemente de todos os outros parâmetros analisados, houve remoção da condutividade do Efluente 2 com os dois tipos de ativação, mesmo que em percentuais baixos para a ativação alcalina (máxima de 12%) e valores de até 37% para o carvão pirolítico com ativação ácida.

Figura 22. Remoção de condutividade do Efluente 2 nos ensaios de adsorção utilizando-se o carvão pirolítico ativado quimicamente com ácido e com alcali



Fonte: Autor (2017).

De forma geral, percebeu-se que os percentuais de remoção dos contaminantes do presente estudo, ainda são baixos para uma aplicação industrial do carvão como adsorvente, considerando qualquer uma das quatro respostas avaliadas e independente da carga poluidora característica da amostra. Esperava-se resultados em consonância com outras investigações com carvões de matéria vegetal, como por exemplo, os estudos apresentados por RIBAS (2016), que evidenciaram uma redução de 95% da concentração de corantes reativos de um efluente sintético via carvão pirolítico de caroço de cacau e 88% com carvão pirolítico de caroço de pêssego. Com relação à adsorção de uma solução sintética de azul de metileno, Bernardino (2014) promoveu 98% de remoção através de carvão pirolítico de torta de filtro. O carvão pirolítico de pseudocaule da bananeira foi avaliado por Zaid (2017) como adsorvente de contaminante de lixiviados de aterro e mostrou-se bastante eficiente, apresentando remoção de cor (91,2%) e remoção de DQO (83,0%).

Porém, algumas considerações podem ser feitas. De acordo com os ensaios de adsorção, o carvão pirolítico submetido à ativação ácida foi o que apresentou

melhores resultados, principalmente, quando submetido a um efluente de maior potencial poluidor (neste trabalho representado pelo efluente da equalização). O carvão pirolítico com ativação alcalina mostrou, inclusive, incremento em alguns parâmetros avaliados (cor aparente e turbidez), indicando a dessorção de componentes que possivelmente podem ser decorrentes do método de ativação.

Dentre os quatro parâmetros estudados, o carvão obtido da pirólise de folhas de bananeira e ativado quimicamente com ácido apresenta potencialidade para redução de todos os parâmetros estudados, sendo que se destaca para remoção de sólidos com o maior percentual. Bons valores também foram obtidos para a remoção de DQO. Entende-se que houve competição pelos sítios ativos, resultado este relacionado com a complexidade de um efluente real da indústria têxtil, o que indica a necessidade de aprofundar os estudos com a ativação ácida e análises com soluções isoladas, em estudos futuros.

Para o efluente de menor potencial poluidor (clarificado do decantador secundário), os resultados foram negativos, independente do tipo de ativação submetida ao carvão pirolítico das folhas de bananeira. Este resultado leva à consideração de que pode haver a necessidade de um pré-tratamento no carvão pirolisado antes de sua ativação propriamente dita. Neste caso, os resultados negativos da ativação básica, assim como os resultados não atrativos com efluente de menor carga poluidora poderiam ser explicados devido a presença de impurezas ou até mesmo resíduo do bio-óleo da pirólise nos sítios ativos do carvão, que seriam retirados quando um pré-tratamento fosse realizado. Com isso, é possível que as ativações realizadas neste trabalho tenham tido, em parte, a função de pré-tratamento no carvão.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

A fim de compreender os resultados obtidos nos ensaios de adsorção e analisar o impacto das características do carvão pirolítico com ativação ácida e alcalina, um conjunto de análises foram realizadas para a caracterização química e física do carvão ativado proveniente da pirólise rápida das folhas de bananeira.

Estas foram: química aproximada, análise termogravimétrica, química de superfície, análise BET, frações lignocelulósicas, açúcares redutores, química elementar, índice azul de metileno e número de iodo.

4.3.1 Análise química aproximada

Os resultados das análises de química aproximada para a caracterização do carvão pirólítico das folhas de bananeira sem ativação (C1), com ativação ácida (C2), com ativação alcalina (C3) e carvão comercial (C4), encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Análise química aproximada das amostras do carvão em avaliação (C1 – carvão de pirólise sem ativação; C2 – carvão com ativação ácida; C3 – carvão com ativação alcalina; C4 – carvão comercial)

AMOSTRA	Umidade (%)	Sólidos Totais (%)	Sólidos Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
C1	9,90 ± 0,1	90,11 ± 0,1	62,00 ± 0,2	30 ± 0,6	8 ± 0,2
C2	4,30 ± 0,1	95,71 ± 0,2	43,50 ± 0,3	17,3 ± 0,9	39,2 ± 0,2
C3	4,72 ± 0,2	95,28 ± 0,5	60,33 ± 0,4	15,00 ± 0,4	24,67 ± 0,4
C4	7,54 ± 0,1	92,46 ± 0,1	49,02 ± 0,2	12,02 ± 0,4	39,02 ± 0,1

Fonte: Autor (2017).

O carvão de pirólise sem ativação (C1) apresentou o maior teor de umidade (9,90%), seguido do carvão comercial (7,54%). Este dado é justificado pela maneira e período de seu armazenamento, pois Krohl (2014) obteve um teor de 1,68% para uma amostra deste mesmo carvão de pirólise. As condições de armazenamento e clima são fatores, que além das características de cada material, influenciam fortemente nas variações de umidade. Cabe salientar que teores de umidade elevados não são desejáveis, uma vez que a presença de umidade afeta a eficiência

dos carvões na adsorção, pois algumas parcelas dos poros que estariam disponíveis para o fenômeno de adsorção estão preenchidas com moléculas de água.

Segundo Gontijo (1996), o material volátil encontrado nos carvões ativados é resultado das combinações do carbono com outros átomos que possibilitam a formação de gases que influenciarão na eficiência do processo adsorptivo, através da área superficial específica e a distribuição de poros do carvão. Um alto teor de materiais voláteis geralmente significa valores menores de área superficial específica (GONTIJO, 1996). Vale lembrar que o teor de sólidos voláteis e o teor de carbono fixo são inversamente proporcionais, ou seja, quando um aumentar o outro diminuirá.

O teor de cinzas em um adsorvente depende basicamente do material que o originou e de seu processo de fabricação. Pode influenciar na adsorção de água se este valor for elevado, prejudicando a adsorção do componente de interesse. Os resultados para o teor de cinzas, apresentados na Tabela 4, mostram que as ativações favoreceram este aspecto apresentando valores próximos do carvão comercial. O que vem de encontro com a literatura relacionada a outros carvões de resíduos agroindustriais (além da folha de bananeira), quando afirma a necessidade da ativação do material para resultados mais positivos.

Em relação ao teor de carbono fixo, valores mais altos de carbono podem implicar em menores quantidades de impurezas presentes na superfície dos carvões produzidos. Este fato explica os resultados obtidos, nos quais a ativação ácida apresentou-se mais vantajosa e cujo valor de carbono fixo é próxima do obtido para o carvão comercial. Também a presença de impurezas que podem ser resultantes ainda do processo de pirólise é uma hipótese coerente pois o carvão sem ativação apresenta o menor valor de carbono fixo, e o ativado com alcalis, mesmo com incremento neste valor, ainda é inferior aos outros.

4.3.2 Análise química elementar

Os resultados da análise química elementar CHN das amostras de carvão C1, C2, C3 e C4 estão apresentados na Tabela 5 e, pela sua avaliação, percebe-se que, dentre os carvões pirolítico (C1 a C3), a amostra C2 – ativada com ácido - apresentou os maiores teores de carbono (51,50%), hidrogênio (3,2%) e nitrogênio (<0,05%), enquanto que a amostra de carvão C1 – sem ativação – exibiu, conforme esperado, os menores teores de carbono (43,00%) e hidrogênio (2,60). De acordo com Castro (2009), estes resultados estão relacionados com os métodos de preparo das amostras, nos quais o aumento do teor de carbono, após o processo de ativação, ocorrem devido à liberação de compostos voláteis.

Tabela 5. Resultado da química elementar das amostras de carvão. Resultados expressos como média e estimativa do desvio padrão de três determinações (C1 – carvão sem ativação; C2 – carvão com ativação ácida; C3 – carvão com ativação alcalina; C4 – carvão comercial)

	Carbono (C%)	Hidrogênio (H%)	Nitrogênio (N%)	C/H
C1	43,00 ± 3	2,60 ± 0,2	<0,05	16,54
C2	51,50 ± 2	3,2 ± 0,1	<0,05	16,09
C3	49,00 ± 2	3,0 ± 0,1	<0,05	16,33
C4	62,1 ± 0,3	1,5 ± 0,1	<0,05	41,4

Fonte: Autor (2017).

Krohl (2014), ao analisar uma amostra do mesmo carvão de pirólise (C1), obteve 48,83% de teor de carbono, 3,26% de teor de hidrogênio e 1,19% de teor de nitrogênio, valores bem próximos aos encontrados pelo presente estudo. Este fato indica que o armazenamento do carvão influenciou apenas na umidade, como apresentado anteriormente.

Mesmo sendo pequena a diferença na composição química elementar, nota-se que as ativações realizadas promoveram um leve acréscimo no teor de carbono e hidrogênio com relação ao carvão pirolítico sem ativação (C1). Esta diferença correspondeu a um aumento de apenas cerca de 20% para a ativação ácida, e de 14% para a ativação alcalina. Porém, quando se observa a relação C/H, este incremento não apresenta ganho que possa ser considerado.

Segundo Warhurst (1997), o aumento significativo da relação C/H (carbono/hidrogênio) é um bom indicador da grande extensão do processo de carbonização. Esse processo ocorre com a liberação de compostos voláteis ricos em oxigênio e hidrogênio. O aumento na relação C/H indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de ativação do material. Desta forma, percebeu-se que ambas as ativações não tiveram efeito significativo no grau de aromaticidade do material, e que correspondem a um pouco menos da metade do grau de aromaticidade do carvão ativado comercial.

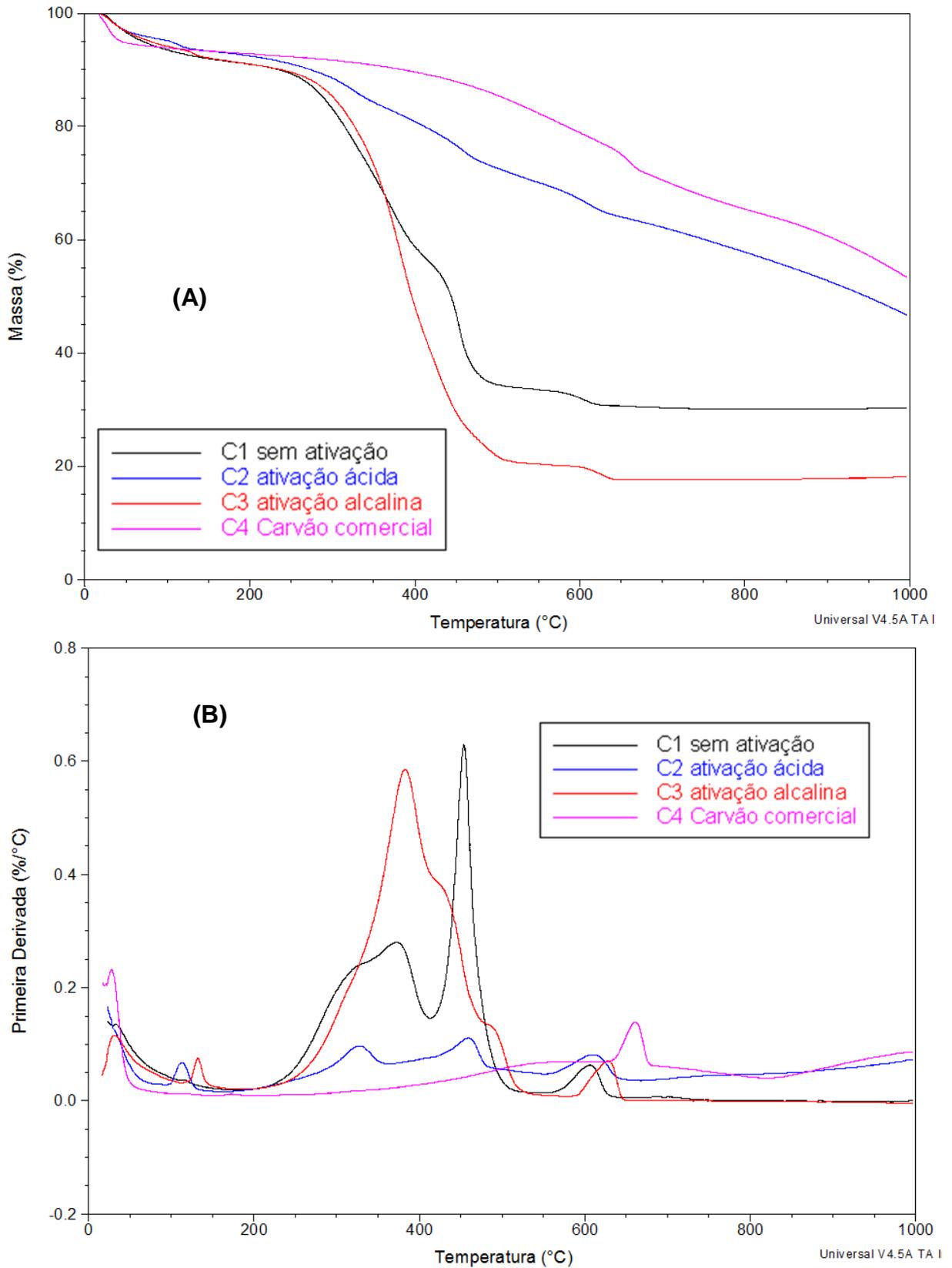
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas a fim de verificar a perda de massa após as duas ativações que o carvão foi submetido – ácida e alcalina, em comparação ao carvão sem ativação (que sofreu apenas lavagem com água destilada) e o carvão comercial. Estes resultados são apresentados nas Figuras 23 e 24.

De acordo com as curvas termogravimétricas, com exceção ao carvão comercial, os materiais em estudo sofreram três principais estágios de degradação térmica. Para o carvão sem ativação (C1), o primeiro estágio (100 °C – 130 °C), segundo Souza et al. (2015), o primeiro evento térmico é atribuído à evaporação da água adsorvida na estrutura da celulose, podendo ocorrer uma perda de massa entre 8% e 10%.

No segundo estágio (220 °C – 455 °C), ocorre a degradação dos materiais lignocelulósicos, a hemicelulose. Devido à sua natureza amorfa, decompõe-se entre 200 °C e 260 °C, enquanto a celulose, entre 240 °C e 360 °C (Alvarez e Vázquez, 2004; Yao et al., 2008). A decomposição térmica da lignina, um material mais resistente à degradação, inicia-se aproximadamente em 200 °C, em paralelo com a decomposição dos materiais lignocelulósicos citados anteriormente. Contudo, isso ocorre de maneira mais discreta, e apenas quando a temperatura atinge os 370 °C ocorre uma perda de massa mais acentuada (TSERKI et al., 2005; LIU, 2006). A partir dos 520 °C ocorreu a degradação térmica da celulose e lignina remanescentes.

Figura 23. Curvas geradas por TGA das amostras de carvão: (a) Gráfico TG; (b) Gráfico DTG.



Fonte: Autor (2017).

Analisando os dados da Tabela 6, é possível relacionar os percentuais de degradação térmica nos diferentes estágios encontrados.

Tabela 6. Percentuais de degradação térmica nos diferentes carvões de pseudocaule de bananeira e comercial

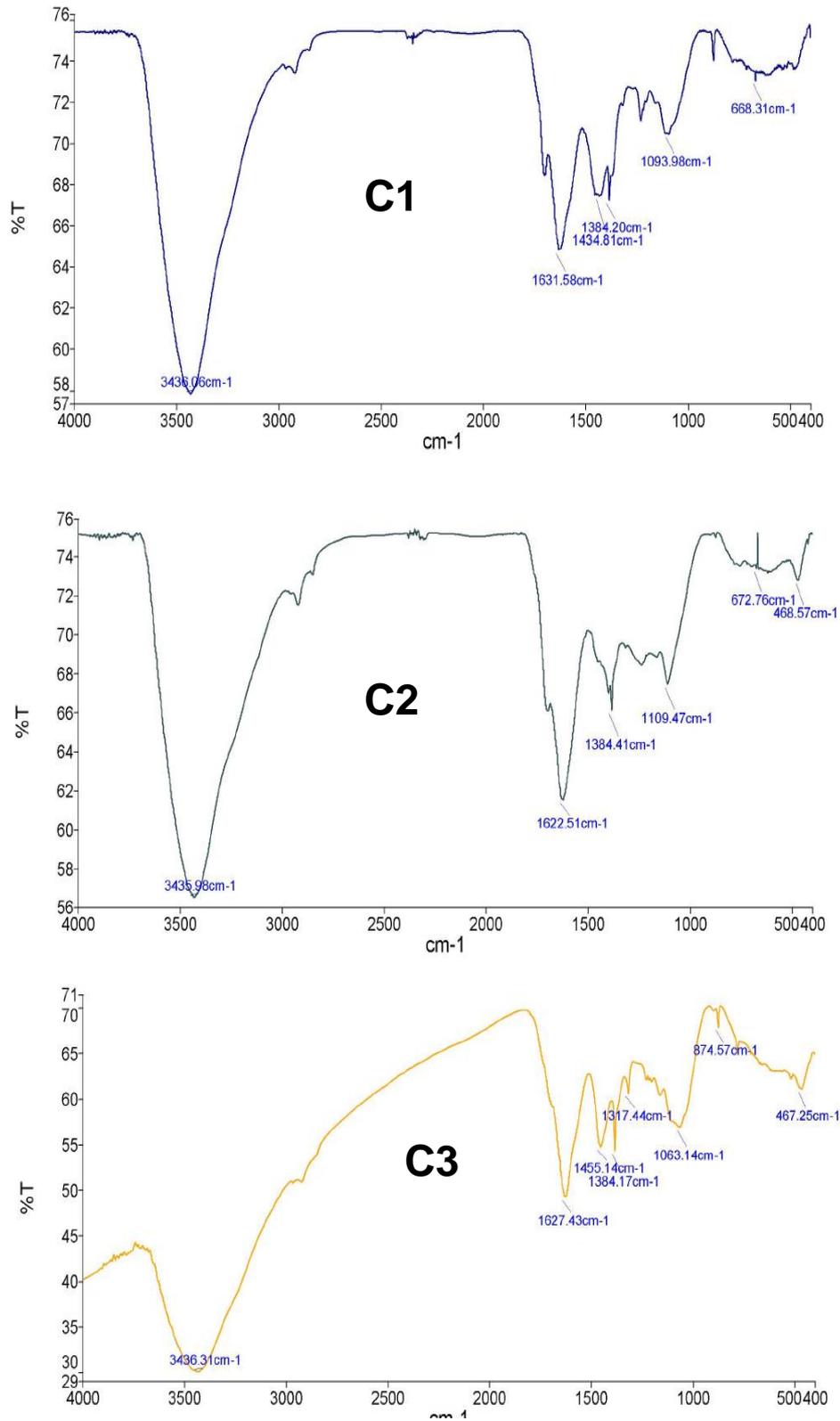
Adsorvente	Perda de massa (%)			Resíduo
	1º estágio	2º estágio	3º estágio	
Carvão sem ativação	9,00	34,28	26,57	30,23
Carvão com ativação ácida	7,27	9,37	13,22	46,68
Carvão com ativação alcalina	8,52	71,11	2,71	18,12
Carvão comercial	35,39	-	-	53,41

Fonte: Autor (2017).

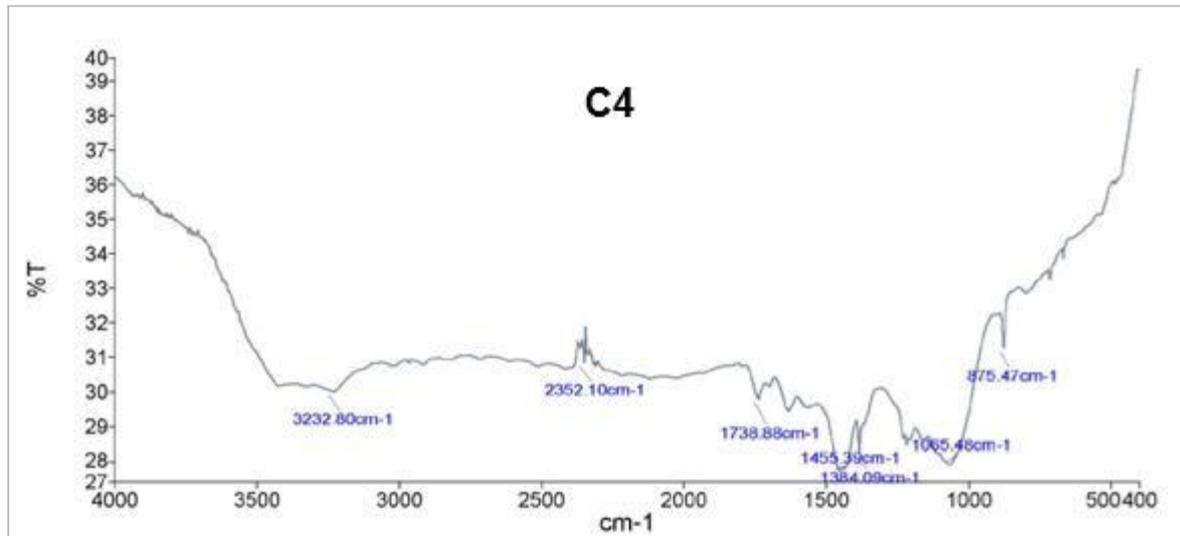
4.3.4 Química da superfície

Para a análise dos grupos funcionais de superfície, foram obtidos espectros de FTIR das amostras de carvão C1, C2, C3 e C4, os quais encontram-se nas Figuras 25 e 26. Na Tabela 7, estão apresentadas as principais bandas, as funções químicas e atribuições correspondentes.

Figura 25. Espectro FTIR das amostras de carvão em estudo (C1 – carvão sem ativação; C2 – carvão com ativação ácida; C3 – carvão com ativação alcalina)



Fonte: Autor (2017).

Figura 26. Espectro FTIR das amostras de carvão em estudo (C4 – carvão comercial)

Fonte: Autor (2017).

Tabela 7. Principais bandas, funções químicas e atribuições correspondentes obtidas do espectro de FTIR

Função Química	Atribuição			
		C1	C2	C3
Álcool/ Fenol/ Água Ac.	Estiramento O-H	3.436,06	3.435,98	3.436,31
Carboxílico				
Alcano	Estiramento C-H	2.925	2.925	2.934
Carbonila	Estiramento do grupo carboxílico C=O	1.820	1.810	1.810
H ₂ O	Flexão da água absorvida	1.631,58	1.622,51	1.627,43
Carbonila	Vibração do estiramento C=O	1.501	1.501	1.501
Alcano	Deformação por vibração C-H	1.383,20	1.384,20	1.384,2
Álcool / Éter	Estiramento C-O	1.273	1.292	1.283
	Vibração do estiramento C-O	1.093,98	1.109,47	1.063,14
Anel aromático	Deformação fora do plano OH	-	586	586

Fonte: Autor (2017).

De acordo com os espectros apresentados na Figura 25, foi possível notar a presença de álcoois, carbonilas, alcanos, éteres e anéis aromáticos. Uma banda forte foi evidenciada no comprimento de onda de 3.400 cm^{-1} , a qual é bastante característica pelo estiramento de ligações simples, do tipo O-H, que pode pertencer aos grupos de fenol, álcool, ácidos carboxílicos e da água. Esta banda foi observada em todas as amostras do carvão pirolítico, com variações apenas no percentual de

transmitância, o que, segundo Bernardino (2014) indica a diminuição de açúcar contido no carvão após sua ativação.

As vibrações em torno de 2.900 cm^{-1} compreendem do estiramento do grupo C-H de grupos metílicos e metilênicos comuns em estruturas de materiais lignocelulósicos. A banda próxima de 1.800 cm^{-1} evidencia a presença de grupos carbonila (C=O) existentes em ácidos carboxílicos, cetonas e na própria celulose, o que corrobora com os resultados obtidos, conforme Silva (2013), que estudou a casca de arroz como adsorvente alternativo. Tal banda aparece com menor intensidade no carvão com ativação ácida (C2), indicando que essa ativação proporcionou maior degradação dos constituintes orgânicos quando comparada com a ativação alcalina (C3) e com o carvão sem ativação (C1).

Segundo Rodrigues-Reinoso (1998), a flexão próxima aos 1.600 cm^{-1} pode ser atribuída à quantidade de água absorvida. Na banda próxima de 1.340 cm^{-1} , visualiza-se a presença de alceno (CH_2) adjacente a carbonila; a banda próxima aos 1.270 cm^{-1} indica o estiramento de ligações do tipo C-O, característica de éteres aromáticos; enquanto que a banda próxima de 1.100 cm^{-1} indica o estiramento de ligações C-O e é visualizada com maior intensidade nas amostras de carvão.

Assim como já reportado por Colom et al. (2003) e Rodrigues-Reinoso (1998), os espectros dos materiais apresentam bandas características de materiais como celulose e materiais lignocelulósicos, e não diferem quanto à natureza de seus grupos funcionais de superfície. Hameed et al. (2008), que estudou o pseudocaule da bananeira como adsorvente alternativo, também encontrou resultados semelhantes quanto às bandas mais significativas no espectro de FTIR.

Desta forma, as características orgânicas e os elevados teores de celulose, hemicelulose e lignina, presentes nos resíduos da bananicultura, foram confirmados, com exceção ao carvão comercial (C4), o que se deve à sua natureza mineral e inorgânica.

4.3.5 Análise BET

Conforme resumido na Tabela 8, a ativação química contribuiu para o aumento na área da superfície do carvão ativado, proveniente da pirólise rápida das folhas de bananeira.

Tabela 8. Análise de BET para diferentes tipos de carvão

Amostras	Área da Superfície (m ² /g)
Carvão sem ativação	14.270
Carvão com ativação ácida	16.843
Carvão com ativação alcalina	15.586
Carvão comercial	463.705

Fonte: Autor (2017).

O carvão com ativação ácida proporcionou um aumento de $\pm 18\%$ na área da superfície, e o com ativação alcalina de $\pm 9\%$, o que corrobora com Babel e Kurniawan (2003), que evidenciam o carvão como um material de textura porosa e de natureza química que pode ser facilmente modificado por tratamento químico de modo a melhorar suas propriedades, assim como a área da superfície.

Apesar da diferença nos resultados da área de superfície do carvão pirolítico em comparação com o carvão comercial, isso não desclassifica sua aplicação como adsorvente, pois, conforme aponta Lu Yang (2009), os materiais carbonosos ativados possuem elevada área superficial (300 a 2.500 m² g⁻¹), enquanto os carvões pirolíticos, possuem baixa área superficial, porém, apresentam altas taxas de adsorção para moléculas de corantes – ideal para o estudo com efluente têxtil.

A acidificação mostrou-se eficiente nos estudos elaborados por RIBAS (2016), com carvão pirolítico do caroço do cacau, indicando num aumento de 25,7 vezes da sua área superficial quando comparado com o carvão sem ativação, apresentando uma área de 20,30 m².g⁻¹. Os resultados do presente estudos não impactaram tão significativamente nesses resultados, porém isso pode estar relacionado a concentração da solução ácida de ativação (HCl 0,1 M) quando comparada com a utilizada por RIBAS (2016) – HCl 6,0 M.

4.3.6 Indicadores de porosidade

Os resultados do Número de Iodo (NI) e Índice de Azul de Metileno (IAM) para as amostras de carvão C1, C2, C3 e C4 são apresentados na Tabela 9.

Segundo Saka (2012), o número de iodo é um parâmetro utilizado para determinar a capacidade de adsorção de carvões ativados e está relacionado com a adsorção de moléculas de pequena massa molecular, ou seja, a presença de microporos. Sendo assim, percebeu-se que a concentração de microporos diminuiu em ambas ativações as quais o carvão pirolítico foi submetido, conforme indicam os resultados da Tabela 9, tendo o carvão pirolítico sem ativação o valor absoluto de 393,05 mg.g⁻¹, com ativação ácida de 339,17 mg.g⁻¹ e alcalina de 351,68 mg.g⁻¹.

Tabela 9. Resultado dos Indicadores de Porosidade das amostras de carvão (C1 – carvão pirolítico sem ativação; C2 - carvão pirolítico com ativação ácida; C3 - carvão pirolítico com ativação alcalina; C4 – carvão comercial

Indicadores de porosidade		
Amostra	NI (mg.g ⁻¹)	IAM (mg.g ⁻¹)
C1	393,05 ± 0,04	1,8 ± 0,02
C2	339,17 ± 0,05	3,3 ± 0,32
C3	351,68 ± 0,10	2,1 ± 0,07
C4	513,84 ± 0,07	10,5 ± 0,03

Fonte: Autor (2017).

O azul de metileno (AM) é utilizado para a estimar a quantidade de mesoporos presentes em um carvão (SAKA, 2012), o que indica a formação de poros com diâmetros entre 2 nm a 50 nm em ambas as ativações, sendo mais significativa na ativação ácida – aumento de 80% na concentração quando comparado ao carvão pirolítico sem ativação.

Segundo Bernardino (2014), o aumento na formação de mesoporos e uma área superficial baixa podem ser eficientes na remoção de compostos orgânicos que apresentam moléculas grandes, como é o caso da maioria das moléculas orgânicas presentes em elevada concentração nos efluentes têxteis.

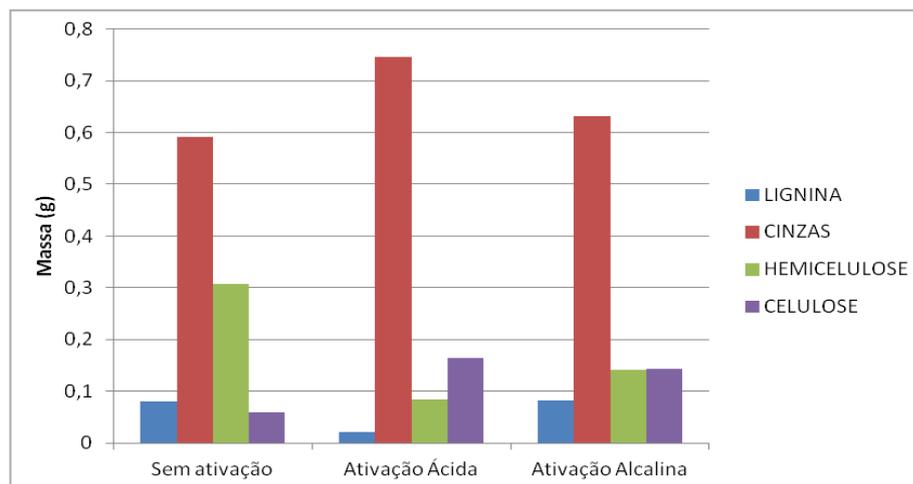
Estes resultados quando comparados com os do carvão comercial, evidenciam que há muito para melhorar quanto às características do carvão pirolítico como adsorvente potencial, porém destacam a acidificação como mais efetiva para a ativação do carvão pirolítico proveniente das folhas de bananeira.

4.3.7 Análise dos teores lignocelulósicos

A partir dos resultados de caracterização do carvão pirolítico, suspeitou-se que boa parte dos compostos não foram degradados via pirólise e que, de alguma maneira, sofreram degradação durante a ativação via solução ácida e alcalina.

Por meio da determinação dos teores lignocelulósicos das amostras de carvão pirolítico, confirmou-se que as amostras dos adsorventes que sofreram ativação apresentaram maior teor de cinzas quando comparadas com o carvão sem ativação, e menores teores do material volátil, comprovando a degradação de parte do material lignocelulósico durante a etapa de ativação (Figura 26).

Figura 26. Distribuição dos teores lignocelulósicos, em massa, no carvão pirolítico de folhas de bananeira sem ativação, com ativação ácida e alcalina



Fonte: Autor (2017).

De acordo com a Figura 26, a ativação ácida foi a que ocasionou maior mineralização do carvão pirolítico, fato este relacionado com a concentração de cinzas da amostra e redução significativa do material lignocelulósico. O que corrobora com os resultados dos ensaios de adsorção, que indicaram a ativação ácida como a mais eficiente, quando comparada com a ativação alcalina, na remoção dos contaminantes do efluente da indústria têxtil.

Desta forma, percebeu-se a necessidade de um pré tratamento no carvão pirolítico proveniente das folhas de bananeira, a fim de melhorar a formação de sítios ativos e seu desempenho como adsorvente.

CONCLUSÃO

O carvão pirolítico submetido à ativação ácida foi o que apresentou melhores resultados na adsorção dos contaminantes têxteis, principalmente, presentes em um efluente de grande potencial poluidor (efluente da equalização).

Contudo, a faixa estudada dos parâmetros pH, temperatura e agitação mostrou-se pouco significativa para os resultados de adsorção, tendo o tipo de ativação do carvão como principal fator relevante para remoção dos contaminantes cor aparente, turbidez, DQO e condutividade.

A caracterização dos carvões em estudo, via TGA e FTIR, evidenciaram os elevados teores de celulose, hemicelulose e lignina – característico de resíduos da bananicultura, os quais são conhecidos justamente como recursos de biomassa lignocelulósicos. Ainda com relação à composição lignocelulósica, o carvão com ativação ácida (HCl) apresentou um acréscimo de $\pm 26,13\%$ no teor de cinzas e o com ativação alcalina (NaOH) um acréscimo de $\pm 6,80\%$, o que indica um certo poder de mineralização do carvão, a qual pode ter influenciado na melhoria das suas características adsorptivas, as quais já haviam sido destacadas em estudos anteriores.

As análises de Química Elementar, Química Aproximada e Indicadores de porosidade corroboraram com os resultados dos ensaios de adsorção de modo a destacar a acidificação como meio de ativação mais eficiente para a promoção das características adsorptivas do carvão pirolítico, quando comparadas com a alcalinização.

Porém, quando comparados os melhores resultados do carvão pirolítico como adsorvente com o carvão comercial, nota-se que suas propriedades exigem melhorias para uma aplicação potencial como adsorvente, sugerindo um outro tipo de tratamento prévio e maiores investigações com uma solução sintética – visto que o uso de efluente real implica na competição dos contaminantes pelos sítios ativos do carvão.

Destaca-se que a potencialidade do carvão obtido a partir da pirólise de folhas de bananeira é evidenciada pela capacidade adsorptiva de diferentes parâmetros característicos de efluentes têxteis, uma vez que se observou a remoção de cor, turbidez, DQO e condutividade da amostra do tanque de equalização. Quanto ao efluente de menor carga poluidora, acredita-se que a condição de ausência de pré-tratamento no material foi decisiva para os resultados obtidos.

Desta forma, considera-se viável a utilização do carvão estudado e, com base nos resultados obtidos é promissor o estudo de pré-tratamentos e ativações diferentes visando o incremento das características adsorventes.

Por fim, para estudos futuros, sugere-se:

- a) Definir um processo para pré-tratamento no carvão pirolítico de folhas de bananeira;
- b) Investigar um processo de ativação que permita a obtenção de um carvão com maior área superficial e formação de mesoporos (maiores concentrações da solução ácida, influência da temperatura);
- c) Estudar a adsorção com solução sintética de cada um dos parâmetros avaliados visando comparar inclusive a eficiência de remoção do carvão sem e com ativação com um carvão comercial.

REFERÊNCIAS

ABDULLAHA, M.A.; CHIANGB, L.; NADEEMA, M. Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, pp. 370-376, 2009.

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do Setor**: Dados gerais do setor atualizados em 2016, referentes ao ano de 2015/2016. Disponível em:

<<http://www.abit.org.br/cont/perfilbdobsetor#sthash.4jC38fRb.dpuf>>. Acesso em: 19 ago. 2017.

AHMADPOUR, A.; DO, D.D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, pp. 471-472, 1996.

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W.E.; RAO, M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, v. 71, n. 2, pp. 113-123, 2000.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Resource**, v. 34, n. 3, pp. 927-935, 2000.

AL-GHOUTI, M.A.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 3, pp. 229-238, 2003.

ANIA, C.O.; PARRA, J.B.; PIS, J.J. Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal. **Fuel Processing Technology**, v. 337-343, pp. 77-78, 2002.

ASHRAF, S.S.; RAUF, M.A.; ALHADRAMI, S. Degradation of methyl red using fenton reagent and the effect of various salts. **Dyes and pigments**, v. 69, n. 1/2, pp. 74-78, 2005.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. B97, pp. 219-243, 2003.

BANAT, I.M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, pp. 217-227, 1996.

BARTON, S.S.; EVANS, B.J.M.; HALLIOP, E.; MACDONALD, F.A.J. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. **Carbon**, v. 35, pp. 1361-1366, 1997.

BAZRAFESHAN, E.; MOSTAFAPOUR, F.K.; ZAZOULI, M.A. Methylene blue (cationic dye) adsorption into *Salvadora persica* stems ash. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, pp. 16661, 2012.

BEN. **Balço Energético Nacional – EPE**. 2015/2016.

BERNARDINO, C. A. R. **Obtenção do carvão de pirólise a partir da torta de filtro proveniente de usinas sucroalcooleiras**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BELTRAME, L. T. C. **caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BEZERRA, F.D. Análise retrospectiva do setor têxtil no Brasil e no Nordeste. **Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços**, Fortaleza, Ano VIII, n. 2, 2014.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, pp. 277-296, 2010.

BOEHM, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, pp. 145-149, 2002.

BOEHM, P.H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons. **Carbon**, v. 32, pp. 759-769, 1994.

BRASIL. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 19 ago. 2017.

BRIDWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, pp. 68-94, 2012.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, V.L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café**. Minas Gerais: Universidade Federal de Lavras, jul. 2008.

CALIXTO, G.Q. **Caracterização energética e avaliação dos produtos da pirólise rápida de resíduos agrícolas regionais**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CALVETE, T. **Casca de pinhão in natura e carvão ativo, adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. Tese – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.

CAMPOS, P.R.F. **Ativação de Carvão em Reator de Leito Fluidizado**. 1996. Dissertação – Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

CARPIO, L.G.T.; SOUZA, F.S. Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in Brazil: Scenarios of cost reductions. **Renewable Energy**, v. 111, pp. 771-780, 2017.

CARVALHO, T.E.M. **Adsorção de Corantes Aniônicos de Solução Aquosa em Cinza Leve de Carvão e Zeólita de Cinza Leve de Carvão**. 2010. Dissertação – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/ Universidade de São Paulo, São Paulo.

CASTILLA, M.C. **Eliminacion de Contaminantes Organicos de las aguas mediante adsorcion em materiales de carbon**. 2004. Departamento de Química Inorgánica/ Facultad de Ciencias/ Universidade de Granada, Espana.

CHERIFI, H.; FATIH, B.; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 282, pp. 52-59, 2013.

CID, A.A.P.; GONZÁLEZ, A.M.H.; VILLANUEVA, M.S.; HERNÁNDEZ, A.B. Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 181, pp. 269-278, 2016.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora da USP/ Moderna 1, pp. 377, 1981.

CISNEROS, R.L.; ESPINOZA, A.G.; LITTER, M.I. **Chemosphere**, v. 48, pp. 393, 2002.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. Dissertação – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

COELHO, T.L. **Estudos de adsorção de cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina e impregnadas com heparina**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGÉS, P.; CAÑAVATE, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/ lignocellulosic fiber composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, pp. 161-169, 2003.

COUTINHO, B.M.F.; GOMES, S.A.; TEIXEIRA, G.V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, pp. 808-818, 2001.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, pp. 433-437, 2005.

DEMIRBAS, A. Energy Convers. **Manage**, 2001.

_____. Energy Convers. **Manage**, 2008.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, pp. 326-334, 2011.

DEOLIN, M.H.S.; FAGNANI, H.M.C.; ARROYO, P.A.; BARROS, M.A.S.D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. **VIII EPPCC – Encontro Internacional de Produção Científica**, 2013.

DEPARTAMENTO de Química. **Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões II e Departamento de Química/ Universidade Federal de Lavras**. 2005.

EPAGRI/CEPA. **Banana: panorama nacional e estadual**.

ESSAWY, A.A.; EI-HAG, A.A.; ABDEL-MOTTALEB, M.S.A. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, pp. 547, 2008.

FERNANDES, E.R.K. **Valorização de resíduos gerados na bananicultura por conversão termoquímica por pirólise**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville.

FIGUEIREDO, L.M.J.; PEREIRA, R.F.M.; FREITAS, M.M.; ORFAO, M.J.J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, pp. 1379-1389, 1999.

FOUST, S.A.; WENZEL, A.; CLUMP, W.C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora AS, 1982.

FU, Y.Z.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*. **Water Quality Res. J. Can.**, v. 35, pp. 95-111, 2000.

GARCÍA, R.; PIZZARO, C.; LAVÍN, A.G.; BUENO, J.L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, pp. 249-258, 2012.

GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluents. **Dye and Pigments**, v. 67, pp. 93-97, 2005.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; BIANCHI, M.L.; OLIVEIRA, L.C.A.; PEREIRA, E.I.; DALLAGO, R.M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência Agrotecnológica de Lavras**, v. 31, n. 5, pp. 1386-1391, set./out. 2007.

GORGULHO, H.F.; MESQUITA, J.P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M.F.R.; FIGUEIREDO, J.L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 46, n. 12, pp. 1544-1555, 2008.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, pp. 71-78, 2005.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical**, v. B106, pp. 10935-10943, 2002.

HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K.; AHMAD, A.L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of hazardous Materials**, v. 158, pp. 499-506, 2008.

HAMEED, B.H.; RAHMAN, A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2/3, pp. 576-581, 2008.

HASNAT, M.A.; SIDDIQUEY, I.A.; NURUDDIN, A. Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and an anionic dye. **Dyes and Pigments**, v. 66, n. 3, pp. 185-188, 2005.

HASSEMER, M.E.N.; SENS, M.L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil: processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1 (jan./mar. 2002) e n. 2 (abr./jun. 2002).

HEMA, M.; ARIVOLI, S. Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbono. **International Journal of Physical Sciences**, v. 2, pp. 10, 2007.

IEMI. Inteligência de Mercado. **Brasil Têxtil**: relatório setorial da indústria têxtil brasileira, São Paulo, v. 15, n. 15, 2015.

ISHIZAKI, C.; MARTI, I. Surface oxide structures on a commercial activated carbon. **Carbon**, v. 19, n. 6, pp. 409-412, 1981.

JUNG, W.M.; AHN, H.K.; LEE, Y.; KIM, P.K.; RHEE, S.J.; PARK, T.J.; PAENG, J.K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). **Microchemical Journal**, v. 70, pp. 123-131, 2001.

KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, pp. 6214-6222, 2008

KHALED, A.; EL-NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1/3, pp. 100-110, 2009.

KOCH, M.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; INSEL, G.; KETTRUP, A. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84. **Chemosphere**, v. 46, n. 1, pp. 109-113, 2002.

KRISHNAN, K.A.; SREEJALEKSHMI, K.G.; BAIJU, R.S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, pp. 10239-10247, 2011

KROHL, D.R. **Pirólise rápida de folhas de bananeira em reator de leito fluidizado**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville.

LIMA, R.S. **Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto ouricuri (Syagrus Coronata (Mart) Becc.) reativado por reação de Fenton**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

LINHARES, F.A.; MARCÍLIO, N.R.; MELO, P.J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, v. 4, pp. 74-79, 2016

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.* **Engineering Aspects**, v. 274, pp. 34-36, 2006.

LOPES-RAMON, M.V.; STOECKL, F.; CASTILLA-MORENO, C.; MARIN-CARRASCO, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 3, pp. 1215-1221, 1999.

LU, X.; YANG, B. Treatment of Wastewater Containing Azo Dye Reactive Brilliant Red x 3b Using Sequential Ozonation and Upflow. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, pp. 241-245, 2009.

LUA, A.C.; YANG, T.; GUO, J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, pp. 279-287, 2004.

MACHADO, H.V.; FUGINERI, F.C. Mortalidade de pequenas empresas na visão de mulheres que foram empreendedoras. **Causas de mortalidade de pequenas empresas**: coletânea de estudos. Maringá: Eduem, 2012.

MAHLER, C.F.; SCHUELER, A.S.; SOARES, E.; ALVES, I.R.F.S.; ALMEIDA, J.R.; ANDRADE, J.C.M.; ROSA, L.P.; OLIVEIRA, L.B.; GUIÃO JR, R.; FONSECA, Z.S. **Lixo urbano**: o que você precisa saber sobre o assunto. 1. ed. Rio de Janeiro: Revan, 2012.

MAHMOODI, N.M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 268, n. 1/3, pp. 117-125, 2011.

MAIA, B.G.O. **Valorização de resíduos da bananicultura e da rizicultura na produção de briquetes**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville.

MAPA. Ministério da Agricultura. **Mercado interno**. 2016.

MARCHI, H.F.; SOEIRO, T.N.; HALASZ, M.R.T. Estudo da adsorção do corante básico azul de metileno por cascas de Eucalyptus grandis lixiviadas. **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2015.

MARTIN J.; ARTOLA, A.; BALAGUER, M.D.; RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, n. 3, pp. 231-239, 2003.

MELO, D.Q.; OLIVEIRA, J.T.; VIDAL, C.B.; RAULINO, G.S.C.; AMORIM, L.F.; NASCIMENTO, R.F. **Uso de adsorventes de caule de mamoneira modificada para remoção de metais tóxicos a partir de soluções aquosas**: otimização utilizando algoritmo genético. 2016.

MEZOHEGYI, G.; ZEE, F. P. van der; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, pp. 148-164, 2012.

MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Engineering Aspects**, v. 241, pp. 15-25, 2004.

MOSCOFIAN, Andrea S. de O. **Filossilicatos de magnésio e sílicas mesoporosas organofuncionalizados para o uso na remoção de corantes industriais**. 2009. 122 f. Tese – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas.

NAHIL, M.A.; WILLIAMS, P.T. Activated carbons from acrylic textile waste. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 89, n. 1, pp. 51-59, 2010.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M.D.; SELVI, K.; BEGUM, R.A.; VANATHU, T.; YAMUNA, R.T. Waste coir pith-a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, pp. 477-483, 2001.

NEULS, G. **Escola de Administração de Empresas de São Paulo da Fundação Getúlio Vargas**. São Paulo: Ed. Vox, n. 68, pp. 22, 2012.

NOELINE, B.F.; MANOHAR, D.M.; ANIRUGHAN, T.S. Kinetic and equilibrium modeling of lead (II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 45, pp. 131-140, 2005.

OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.; FABRIS, J.D.; SAPAG, K.; LAGO, R.M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 42, n. 12, pp. 2177-2183, 2002.

OLIVEIRA, R.F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

OTOKUNEFOR, T.V.; OBIUKWU, C. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 3, pp. 61, 2005.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, pp. 200, 2014.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, pp. 1445-1451, 2014.

PELÁEZ-CID, A.A.; GONZÁLEZ, A.M.H.; SALAZAR-VILLANUEVA, M.; BAUTISTA-HERNÁNDEZ, A. Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 181, pp. 269-278, 2016.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes I: a comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, n. 4, pp. 835-852, 1999.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L.C.A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, pp. 1296, 2008.

PERINI, B.L.B.; DREWS, J.L.; CUNHA, S.K.K.; KRHOL, D.R.; SELLIN, N. **Adsorção e corantes de efluente têxtil por resíduos da bananicultura**. Goiânia: III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, nov. 2012.

PERUCH, B.M.G. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 1997. Dissertação – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, pp. 70-80, 2010.

RANIERI, L.M.; DELANI, T.C.O. **Biomassa e Ações Fisiológicas do Amido Resistente**, v. 20, n. 3, pp. 43-49, out./dez. 2014.

RENGARAJ, S.; MOON, S.H. Kinetic of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. **Water research**, v. 36, pp. 1783-1793, 2002.

RIBAS, M.C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activates carbon with comercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, pp. 315-326, 2014.

RIBAS, M.C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais – estudo em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour. Technol.**, v. 77 (3), pp. 247-255, 2001.

RODRIGUES-REINOSO, F.; SABIO-MOLINA, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. **Advances in colloid and interface Science**, v. 76, pp. 77, 1998.

ROZZI, A.; MALPEI, F.; BONOMO, L. Textile wastewater reuse in northern Italy. **Water Science Technology**, v. 39, n. 5, pp. 121-128, 1999.

RUSCH, Fernando; THEIS, Iara. Agricultura familiar no cenário mesorregional: um novo contexto agrícola no desenvolvimento rural. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 17, n. 3, pp. 318-335, 2015.

RUTHVEN, D.M. **Principies of Adsorption and Adsorption Processes**. Nova York: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons In., 1984.

SAMANIEGO, M.R.P. **Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto**. 2007. Dissertação – PSE/UNICAMP, Campinas.

SANIN, L.B.B. A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. **Química Têxtil**, pp. 13-34, 1997.

SANTOS, G.O.F. **Avaliação do tratamento de efluentes do banho de tingimento de indústria têxtil por fungos basidiomicetos em biorreatores**. 2016. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto de Ciências Biomédicas/ Universidade de São Paulo – USP, São Paulo.

SANTOS, Gilberto José dos; MARION, José Carlos; SEGATTI, Sonia. **Administração de custos na agropecuária**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

SANTOS, N.E.S.; SILVA, T.E.P.; SILVA, J.J.; DUARTE, M.M.M.B. **Avaliação do uso de concha de marisco como adsorvente para remoção do corante reativo azul turquesa QG**. Florianópolis: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

SARASA, J.; ROCHE, M.P.; ORMAD, M.P.; GIMEDO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J.L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water Resourch**, v. 32, n. 9, pp. 2721-2727, 1998.

SCHEER, A.P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas.

SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K.C.; SANTOS, J.B.O. dos; BARROS, M.A.S.D; SILVA, E.A. da. Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, pp. 289-298, 2010.

SILVA, Leonardo Brito. **Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SOARES, A.G. **Adsorcção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Tese – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SOARES, A.L.; GARCIA, E.Q.; LOPES, E.A.; RODRIGUES, K.H.C. Eficiência dos bioinseticidas *Beauveria bassiana* e *Metarhizium anisopliae* no controle biológico de *Cosmopolitanism sordidus* (Germar, 1824) (Coleoptera: Curculionidae). **Revista do Centro Universitário de Patos de Minas**, v. 3, pp. 10-20, 2012.

SORNAS, J.J.; VALLE, R.C.S.C.; AGUIAR, C.R.L.; STEFFENS, F.; MARANGONI, C.; VALLE, J.A.B. **Tratamento térmico de resíduo sólido para utilização como adsorvente de corante reativo**. São Paulo: V Congresso Têxtil e Moda, Centro Universitário FEI, 2017.

SOUZA, E.L. SELLIN, N.; MARANGONI, C.; SOUZA, O. The Influence of Different Strategies for the Saccharification of the Banana Plant Pseudostem and the

Detoxification of Concentrated Broth on Bioethanol Production. **Appl Biochem Biotechnol**, 2017

SRIVASTAVA, Vimal C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n. 1, pp. 89-104, 2006.

STANDEKER, S.; NOVAK, Z.; KNEZ, Z. Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, pp. 1114-1118, 2009.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. **Elsevier Applied Science**, Amsterdam, pp. 278, 1990.

TAY, T.; UCAR, S.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1/3, pp. 481-485, 2009.

THEYDAN, S.K.; AHMED, M.J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, pp. 116-122, 2012.

TOLES, A.C.; MARSHALL, E.W.; JOHNS, M.M. Surface functional groups on acid activated nutshell carbons. **Carbon**, v. 37, pp. 1207-1214, 1999.

TOMASELLA, R.C.; BONIOLO, M.R.; MORTARI, D.A.; GARCIA, M.L. **Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção do chumbo (Pb) e da toxicidade de um efluente industrial**. 2013. Dissertação (Mestrado em Geociência e Meio Ambiente) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro.

VAN SOEST, P.J.; WINE, R.H. Determination of Lignin and Cellulose in Acid-Detergent Fiber with Permanganate. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 51, n. 4, pp. 779-786, jul. 1968.

VIEIRA, A.P. et al. High performance maleated lignocellulose epicarp fibers for copper ion removal. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, pp. 183-193, 2014.

VINODGOPAL, Idriss Bedja K.; PRASHANT, V. Kamat. Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis. Photoelectrochemical Behavior of SnO₂/TiO₂ Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye. **Chem. Mater.**, v. 8, n. 8, pp. 2180-2187, 1996.

WANG, Y.; LIN, S.; JUANG, R. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, n. 2/3, pp. 291-302, 2003.

WEISBURGER, J.H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research – Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 506, pp. 09-20, 2002.

WIGMANS, T. Industrial Aspects of Production and use of Activated Carbons. **Carbon**, v. 27, n. 1, pp. 13-22, 1989.

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, pp. 971-986, 2004.

YAMAN, S. Energy Convers. **Manage.** 2004.

YUSUF, M.; KHAN, M.A.; OTERO, M.; ABDULLAH, E.C.; HOSOMI, M.A.; TERADA, S. Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water. **J. Colloid Interface Sci**, v. 493, pp. 51-61, 2017.

ZAIDI, A.B.; GHANI A.B.; MOHD, Suffian Yusoff A.; NASTAEIN, Qamaruz Zaman A.; MOHD, Faiz Muaz Ahmad Zamri A.; JEYASHELLY, Andas B. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Management 62**, pp. 177-187, 2017.

ZAINI, M.A.A.; ZAKARIA, M.; MOHD-SETAPAR, S.H.; CHE-YUNUS, M.A.J. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, pp. 1091, 2013.

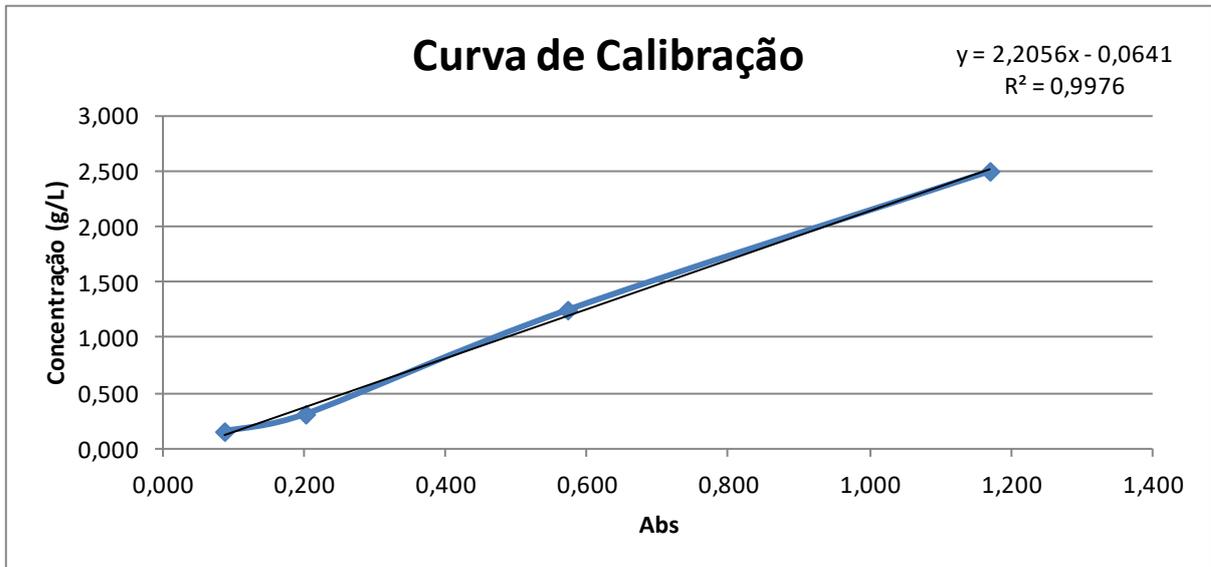
ZAMORA, P.; KUNZ, A.P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, pp. 78-82, 2002.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Matriz Planejamento Experimental 2³

Experimento	pH	T (°C)	agitação
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

APÊNDICE B – Curva Padrão Glicose/ Método DNS



AUTORIZAÇÃO

Nome do autor: Jessica Thais Sabel

RG: 5.504.452

Título da Dissertação: Potencialidade do uso de carvão de pirólise a partir de folhas de bananeira em adsorção de efluente da indústria têxtil.

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 03 de abril de 2018.

Jessica Thais Sabel
Assinatura do aluno