



FURG

Dissertação de Mestrado

**Carvão da Casca de Beterraba ativado como suporte para
Nanopartículas de Fe_3O_4 : Síntese, Caracterização e Aplicação na
Remoção do corante verde brilhante**

Taís Port Hartz

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2023

**Carvão da Casca de Beterraba ativado como suporte para
Nanopartículas de Fe₃O₄: Síntese, Caracterização e Aplicação
Remoção do corante verde brilhante**

por

Taís Port Hartz

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2023

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química
Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**Carvão da Casca de Beterraba ativado como suporte para
Nanopartículas de Fe₃O₄: Síntese, Caracterização e Aplicação na
Remoção do Corante Verde Brilhante**

elaborada por

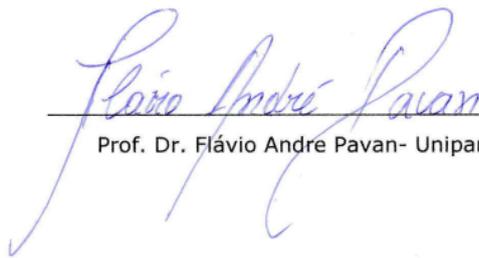
Taís Port Hartz

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química/Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof^ª. Dr^ª. Carla Weber Scheeren (FURG - RS)
(Presidente – Orientador)



Prof. Dr. Flávio André Pavan- Unipampa



Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr. (FURG – RS)

Rio Grande, 19 de Junho de 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conduzir e me guiar nesta jornada, aos meus pais por estarem sempre ao meu lado e pela vida.

Agradeço a perseverança o amor pela ciência e o aprendizado que tenho.

À minha orientadora Prof.Dr.Carla Weber Schereen por todo o auxílio, carinho, paciência e transmissão de conhecimentos.

Agradeço a FURG pela oportunidade de cursar este mestrado e pelos excelentes professores e disciplinas por eles ministradas.

Agradeço a Banca pela disposição em avaliar este trabalho a fim de dar suas contribuições no enriquecimento da ideia.

Agradeço ao meu trabalho pela oportunidade de vivenciar a experiência da docência e orientação de projetos técnicos o que foi de grande valia na trajetória percorrida neste curso de mestrado.

SUMÁRIO

RESUMO	12
ABSTRACT	14
INTRODUÇÃO	16
1.REVISÃO DA LITERATURA.....	18
1.1 Adsorção	18
2.1.1 Cinética de Adsorção	22
2.1.2 Adsorventes	23
2.2 Adsorventes provenientes de resíduos.....	25
2.2.1 Agrosíduos.....	25
2.2.1.1 Casca da beterraba utilizações do agrosíduo	27
2.2.2 Aplicações dos adsorventes provenientes da literatura.....	30
2.3 Nanomateriais	32
2.3.1 Nanopartículas de Ferro	33
2.4 Corantes têxteis	34
2.4.1 Corante Verde brilhante	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Síntese do carvão ativado da casca e da polpa da beterraba.....	39
3.1.1 Rendimento.....	40
3.1.2 Síntese das Nanopartículas magnéticas de óxido de Ferro (Fe ₃ O ₄)	40
3.1.3 Impregnação das Nanopartículas	40
3.2 Experimentos de adsorção	41
3.3 Efeito do pH	42
3.4 Ponto de carga zero (PCZ).....	42
3.5 Reuso do carvão.....	43
3.6 Cinética de Adsorção.....	43
3.7. Técnicas de caracterização dos materiais carbonosos	43

3.7.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR):	43
3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):.....	44
3.7.3 Análise de Área Superficial (<i>Brunauer, Emmett, Teller</i> -BET):	44
3.7.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	44
3.7.5 DRX	45
3.7.6 Análise elementar	45
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	46
4.1 Rendimento.....	46
4.1.1 Resultados e discussão	46
4.2 Experimentos de adsorção	46
4.3 Efeito do pH	52
4.4 Ponto de carga zero (PCZ).....	55
4.5 Reuso do Adsorvente CA	56
4.6 Teste de magnetização.....	57
4.7 Cinética de Adsorção.....	59
4.8 Efeito da concentração do corante	62
4.9 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR):	62
4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
Resultados e discussão	65
4.11 Análise de Área Superficial (<i>Brunauer, Emmett, Teller</i> -BET)	66
Resultados e discussão	66
4.12 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	67
Resultados e discussão	67
4.13 Difração de Raios x (DRX).....	69
Resultados e discussão	69
4.14 Análise Elementar (EDX)	70
Resultados e discussão	70

5.APLICAÇÃO DO ADSORVENTE	71
6. CONCLUSÕES.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do processo de Adsorção	18
Figura 2 - a) Quimiossorção; b) Fisiossorção	20
Figura 3 - Adsorventes de baixo custo e suas fontes de obtenção	23
Figura 4 - Tamanho dos Poros (IUPAC).....	24
Figura 5 - Representação da área superficial dos nanomateriais.	33
Figura 6 - Estrutura corante verde brilhante	36
Figura 7 - Fluxograma metodologia utilizada na pesquisa	38
Figura 8 - Gráfico obtido do processo de adsorção com CA 0,5 g e 1,0 g em solução do corante têxtil verde brilhante, concentração de 100 mg L ⁻¹ , exibindo a análise da absorvância em função do tempo.....	47
Figura 9 - Gráfico obtido do processo de adsorção com CA 0,5 e 1,0 g em solução do corante têxtil verde brilhante, concentração de 150 mg L ⁻¹ exibindo a análise da absorvância em função do tempo.....	48
Figura 10 - Gráfico obtido do processo de adsorção com CA 0,125 e 0,250 g em solução do corante têxtil verde brilhante, concentração de 100 mg L ⁻¹ exibindo a análise da absorvância em função do tempo.	49
Figura 11 - a) Soluções do corante verde brilhante, nas concentrações 150 e 100 mg/L, respectivamente. b) Solução do corante verde brilhante, concentração de 150mg/L, após 60 minutos de tratamento	50
Figura 12 - Gráfico obtido do processo de adsorção com CA/Fe ₃ O ₄ 0,125/0,06 e 0,250/0,125 g em solução do corante têxtil verde brilhante, concentração de 100 mg L ⁻¹ exibindo a análise da absorvância em função do tempo.....	51
Figura 13 - Tubos de ensaio após 30 min de tratamento evidenciando a remoção de cor a partir da coloração inicial do corante verde brilhante proporção CA/Fe ₃ O ₄ 0,250g/0,125 g.	51
Figura 14 - Curva de calibração concentração do corante verde brilhante na adsorção em função do pH massa de carvão 0,125g	52
Figura 15 - Curva de calibração concentração do corante verde brilhante na adsorção em função do pH massa de carvão 0,250g	52
Figura 16 - Curva de calibração concentração do corante verde brilhante na adsorção em função do pH, carvão suportado de NPs	53

Figura 17 - Curva de calibração concentração do corante verde brilhante na adsorção em função do pH, carvão suportado de NPs	53
Figura 18 - Dados experimentais capacidade de adsorção em função do pH	54
Figura 19 - Determinação do ponto de carga zero do adsorvente CA com as alterações de massa	55
Figura 20 - Estudo de reuso do adsorvente CA 0,125 g de adsorvente em concentração de solução de corante verde brilhante de 100 mg L ⁻¹	56
Figura 21 - Teste magnetização NPsFe ₃ O ₄	57
Figura 22 - Ímã e CA/Fe ₃ O ₄	58
Figura 23 - Magnetização NPs	58
Figura 24 - Cinética de adsorção verde brilhante em (A) 100 mg/L e (B) 150 mg/L de concentração e 0,5; 1,0 g de adsorvente CA	59
Figura 25 - Cinética de adsorção verde brilhante em (A) 100 mg/L e (B) 150 mg/L de concentração e 0,5; 1,0 g de adsorvente CB	60
Figura 26 - Cinética de adsorção verde brilhante em concentração de 100 mg/L e 0,125g; 0,250 g de adsorvente CA	61
Figura 27 - Espectros obtidos por FTIR das amostras de carvões provenientes de beterraba antes da ativação e após ativação com ZnCl ₂ : CA (casca da beterraba), CB (polpa da beterraba)	63
Figura 28 - Análise de FTIR das nanopartículas de Fe ₃ O ₄	64
Figura 29 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de carvão da casca (CA) e da polpa (CB) da beterraba.	65
Figura 30 - Microscopia eletrônica de transmissão obtida das nanopartículas de óxido de ferro (Fe ₃ O ₄) e histograma de distribuição de diâmetro	68
Figura 31 - Difratoograma de raios X das nanopartículas de óxido de ferro (Fe ₃ O ₄).	69
Figura 32 - Curvas cinética da adsorção de efluente têxtil máquina de lavar em CA.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de disposição de efluentes em corpos receptores segundo a Resolução CONANA 430/11.....	35
Tabela 2 - Tempo de tratamento e absorvâncias das soluções do corante têxtil verde brilhante submetidas ao processo de adsorção com o novo adsorvente de carvão ativado de casca de beterraba (CA)	46
Tabela 3 - Tempo de tratamento e absorvâncias das soluções do corante têxtil verde brilhante submetidas ao processo de adsorção com o novo adsorvente de carvão ativado de casca de beterraba (CA)	48
Tabela 4 - Tempo de tratamento e absorvâncias das soluções do corante têxtil verde brilhante submetidas ao processo de adsorção com o novo adsorvente de carvão ativado de casca de beterraba (CA)	49
Tabela 5 - Tempo de tratamento e absorvâncias das soluções do corante têxtil verde brilhante submetidas ao processo de adsorção com o nanoadsorvente de carvão ativado de casca de beterraba (CA)	50
Tabela 6 - Dados experimentais determinação do PCZ	55
Tabela 7 - Capacidade de adsorção dos adsorventes CA e CB, utilizando-se soluções do corante verde brilhante, em pH 8 durante 1 h	62
Tabela 8 - Análise da área superficial por BET das amostras de carvões provenientes da polpa e da casca da beterraba: CA (casca da beterraba), CB (polpa da beterraba) e contendo nanopartículas de óxido de ferro CA/Fe ₃ O ₄ NPS.....	66
Tabela 9 - Análise elementar dos adsoventes.....	70
Tabela 10 - Teor de carbono fixo em diferentes biomassas.....	70
Tabela 11 - Propriedades físico-químicas do efluente.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CA	Carvão Ativado da Casca da Beterraba
CB	Carvão Ativado da Polpa da Beterraba
CoFe ₂ O ₄	ferrita de cobalto
CONAMA	conselho nacional de Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios x
EDX	Análise Elementar
Fe ₂ O ₃	óxido de ferro
Fe ₃ O ₄	magnetita
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
KBr	brometo de potássio
LCSI	Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCAc	peso do carvão da casca de beterraba após a calcinação
PCA	peso do carvão antes da calcinação;
PCBc	peso do carvão da polpa de beterraba após a calcinação.
PCZ	Ponto de carga zero
PH	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental
Universidade Federal do Rio Grande

Carvão da Casca de Beterraba ativado como suporte para Nanopartículas de Fe_3O_4 : Síntese, Caracterização e Aplicação na Remoção do Corante Verde Brilhante

Autora: Taís Port Hartz
Orientador: Prof. Dr. Carla Weber Schereen

A utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes naturais (carvões ativados) é de suma importância devido a maioria deles, em razão do volume gerado ser um problema ambiental. Além disso, são de fácil obtenção e baixo custo o que viabiliza o uso do processo de adsorção como alternativa na remoção de corantes. Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Podem ser produzidos por meio de materiais orgânicos, tais como madeira, palha de milho, casca de coco, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros. As matérias-primas são carbonizadas e após tratadas térmica e/ou quimicamente para a ativação, que é a remoção de materiais que estejam obstruindo os poros. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um nanoadsorvente proveniente da casca da beterraba suportado com nanopartículas de magnetita. Os carvões da polpa e da casca da beterraba foram preparados e ativados com ZnCl_2 e após realizados estudos de adsorção do corante verde brilhante. Posteriormente, foram preparadas as nanopartículas de magnetita pelo método de coprecipitação e suportadas ao carvão escolhido da casca (CA) devido a apresentar melhores resultados na adsorção. Os carvões após ativação apresentaram uma área superficial maior (1527 e 1428 m^2/g , respectivamente CA e CB) em relação ao não ativado. Também os estudos de adsorção demonstraram que o carvão apresenta alta eficiência de adsorção utilizando mínima quantidade de adsorvente, o que se torna viável economicamente. Quanto ao adsorvente preparado a partir da casca de beterraba (CA) suportando nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) exibiu aumento da área superficial (914 m^2/g) mas inferiores àqueles sem a presença de nanopartículas. Os adsorventes preparados a partir da casca da beterraba

apresentaram alta eficiência na remoção do corante verde brilhante na concentração de 100mg/L. Quanto ao tamanho dos poros os carvões da casca e da polpa são microporosos enquanto o nanocompósito é mesoporoso o que facilita a adsorção de moléculas maiores.

Palavras-chave: nanopartículas; adsorvente; corante têxtil; nanocompósito; *Beta vulgaris*.

ABSTRACT

Master's Thesis

Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental
Universidade Federal do Rio Grande

Activated Beet Peel Charcoal as a Support for Fe₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application in the Removal of the Brilliant Green Dye

Author: Taís Port Hartz

Advisor: Prof. Dr. Carla Weber Schereen

The use of agro-industrial residues as natural adsorbents (activated carbons) is of paramount importance due to most of them, because the volume generated is an environmental problem. In addition, they are easy to obtain and low cost, which makes it possible to use the adsorption process as an alternative in the removal of dyes. Activated carbons are porous carbonaceous materials that have a microcrystalline, non-graphitic form, which have undergone processing to increase internal porosity. They can be produced using organic materials, such as wood, corn husks, coconut husks, rice husks, sugarcane bagasse, among others. The raw materials are carbonized and after thermal and/or chemically treated for activation, which is the removal of materials that are clogging the pores. The objective of this work was to develop a nanoadsorbent from beet peel supported with magnetite nanoparticles. The beet pulp and skin carbons were prepared and activated with ZnCl₂ and after adsorption studies of the bright green dye were carried out. Posteriorly, the magnetite nanoparticles were prepared by the coprecipitation method and supported on the chosen charcoal from the shell (CA) due to presenting better results in the adsorption. The coals after activation showed a higher surface area (1527 and 1428 m²/g, respectively CA and CB) compared to the unactivated one. Also, the adsorption studies showed that the charcoal presents high adsorption efficiency using minimal amount of adsorbent, which becomes economically viable. As for the adsorbent prepared from beet peel (BS) supporting iron oxide (Fe₂O₃) nanoparticles exhibited increased surface area (914 m²/g) but lower than those without the presence of nanoparticles. The adsorbents prepared from beet peel showed high efficiency in the removal of bright green dye at the concentration of 100mg/L. Regarding the pore size, the coals of the

peel and pulp are microporous while the nanocomposite is mesoporous which facilitates the adsorption of larger molecules.

Keywords: nanoparticles; adsorbent; textile dye; nanocomposite; *Beta vulgaris*.

INTRODUÇÃO

A Revolução industrial gerou inúmeras transformações pelo mundo, dando início ao processo de desenvolvimento tecnológico. O surgimento de muitas indústrias, teve como consequência grande contaminação de águas superficiais e subterrâneas provenientes dos efluentes (TOMASELLA; OLIVEIRA; ANGELIS; GARCIA, 2015). A presença de poluentes orgânicos em efluentes industriais gera a necessidade do desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para sua remoção.

Muitas vezes esses contaminantes encontram-se em baixas concentrações, oferecendo resistência aos métodos de tratamento convencionais (BRAGA, B. et al., 2005). Sua presença causa alteração indesejável nas características físicas, químicas e biológicas do meio (devido à alta toxicidade, forte coloração, baixos níveis de oxigênio e alta carga orgânica dos compostos) ocasionando danos à saúde dos seres humanos e animais (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

O efluente do setor têxtil tem sido relatado como o mais poluente, devido ao elevado volume gerado e forte coloração que se deve a presença de corantes que não se fixaram totalmente as fibras. Vários processos têm sido propostos para o tratamento dos efluentes têxteis, entre os quais podemos destacar, a coagulação-floculação, precipitação química e a oxidação. No entanto, esses processos geralmente produzem um resíduo que também necessita de tratamento, além de terem um custo elevado e possuírem eficiência limitada (QUEIROZ; LIMA; ALVIM; LEÃO; AMORIM, 2016).

O processo de adsorção tem sido investigado na remoção de poluentes para que estes possam se enquadrar em padrões de descarte ao meio ambiente. Este processo apresenta vantagens como menor custo, simplicidade de operação, eficiência e possibilidade de desenvolvimento de adsorventes provenientes de materiais de fácil obtenção. A adsorção, em alguns processos, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química (PERINI; DREWS, CUNHA; KROHL; SELLIM, 2012).

O verde brilhante é um azocorante que é a classe de corantes mais usual pelo setor têxtil em virtude de apresentar custo reduzido e alta estabilidade no processo de lavagem e exposição solar. Estes compostos apresentam elevada carga orgânica tendo em sua molécula benzeno, tolueno, naftaleno, antraceno e xileno que são

compostos tóxicos. O objetivo deste projeto foi o desenvolvimento de um nanoadsorvente utilizando como matéria-prima carvão ativado da casca da beterraba suportado de nanopartículas de magnetita na remoção/degradação do corante verde brilhante

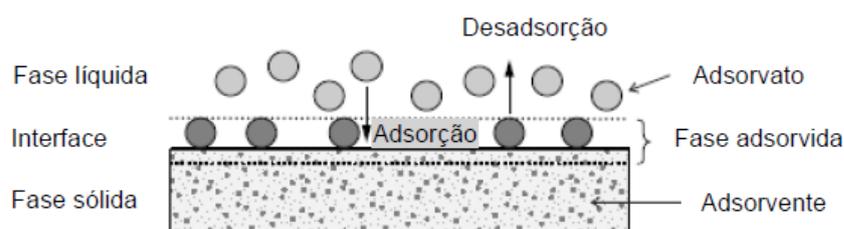
1. REVISÃO DA LITERATURA

O seguinte capítulo apresentará os principais tópicos da literatura envolvidos no desenvolvimento deste projeto.

1.1 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de massa onde o componente presente em uma fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de uma fase sólida, envolvendo acúmulo na interface, ou seja, a concentração de substâncias em uma superfície ocorre entre duas fases, formada por um sistema que pode ser líquido-líquido, gás-sólido, gás-líquido ou sólido-líquido (SILVA, 2005) (BERGMANN; MACHADO, 2015). O processo de adsorção está representado na figura 1.

Figura 1 - Representação do processo de Adsorção



Fonte: Adaptado de Worch, 2012

A espécie acumulada na interface do material é designada como adsorvato ou adsorbato e a superfície do sólido na qual ocorre a adsorção é o adsorvente. Em contrapartida, a remoção de moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996). Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos de separação sendo eles: estérico, equilíbrio e cinético (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO; FORTALEZA, 2014).

Segundo DO, D. 1998, o mecanismo estérico compreende a exclusão de moléculas grandes pelos poros de menor dimensão, ocorrendo então apenas adsorção de moléculas menores. O mecanismo de equilíbrio está atrelado a aptidão dos sólidos em acomodar preferencialmente certos adsorvatos. Já o mecanismo cinético submerge às difusividades das moléculas pelos poros do adsorvente.

Segundo Mackey 1996 e Weber 1972, o fenômeno de adsorção é conhecido desde o século XVIII. Em 1773, Carl Wilhelm Scheele constatou que as substâncias porosas tinham propriedade de adsorverem vapores. Então, foram realizados testes

em sistemas constituídos de sólidos e gases e posteriormente em soluções. A adsorção é descrita como um dos processos mais eficientes no tratamento de águas levando seu emprego para o setor industrial como método de redução dos níveis de compostos tóxicos que se apresentam nos seus efluentes industriais. Este processo ganhou relativo interesse nas últimas décadas devido a apresentar aplicações tecnológicas, biológicas na indústria e proteção ambiental (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO; FORTALEZA, 2014).

Letterman (1999), explica que o fenômeno de adsorção de moléculas pode ser representado por uma equação química:



Sendo A o adsorvato, B o adsorvente (sítio disponível) e AB o composto adsorvido (sítio ocupado).

A relação matemática entre a quantidade adsorvida e a pressão (na fase gasosa) ou a concentração (em solução) a uma temperatura constante, e no equilíbrio é uma isoterma de adsorção.

Os processos superficiais podem ser mensurados pelo grau de recobrimento de uma superfície (θ), sendo:

$$\theta = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i \infty} \quad (\text{equação 2})$$

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}}$$

No caso de gás pode ser expresso pelo quociente entre o volume de gás adsorvido na amostra(adsorvente) e o volume do gás correspondente ao recobrimento da amostra por uma monocamada do gás:

$$\theta = \frac{V_i}{V_i \infty} \quad (\text{equação 3})$$

Sendo,

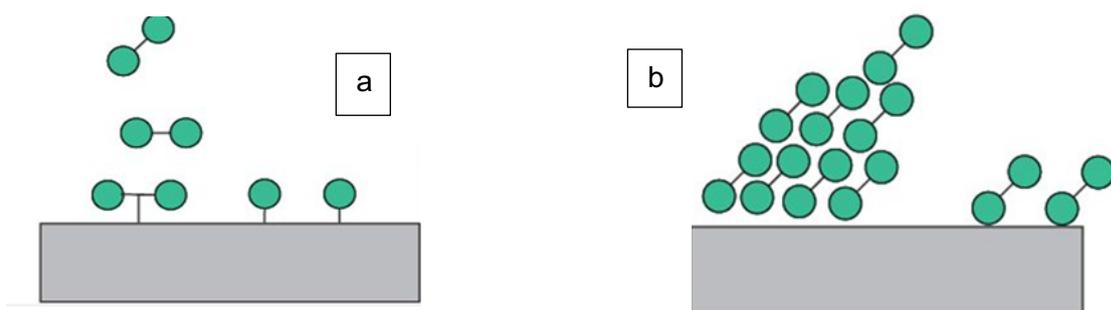
$$\theta = \frac{\text{volume de gás adsorvido}(\text{medido em } T \text{ e } p)}{\text{volume de gás que corresponde a uma camada monomolecular}(\text{medido em } T \text{ e } p)}$$

A permanência dos compostos adsorvidos na superfície se dá devido a ação de forças químicas como ligações de hidrogênio, interações Dipolo-Dipolo e forças de Van der Waals. Uma força residual, resultante do desequilíbrio das forças que agem na superfície da fase sólida, criam um campo que atrai e aprisiona as moléculas de adsorvato presentes na fase fluída.

O tempo de permanência da molécula de adsorvato à superfície adsorvente procede da energia que a molécula é “presa”, dependente então, da relação entre as forças exercidas pela superfície sólida sobre as moléculas e as forças de campo das moléculas vizinhas (HOMEM,2001).

O processo de adsorção é classificado quanto a natureza das forças envolvidas podendo ser quimiossorção, que se dá quando a união de moléculas ou átomos a superfície do adsorvente ocorre através de ligações químicas ou fisiossorção onde a ligação do adsorvato a interface envolve interações de Van der Waalls. A diferença entre os fenômenos de quimiossorção e fisiossorção pode ser observada na figura 2) a e b (ATKINS; PAULA, 2002) (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO; FORTALEZA, 2014).

Figura 2 - a) Quimiossorção; b) Fisiossorção



Fonte: Adaptado de <https://vivadifferences.com/physical-and-chemical-adsorption/> último acesso em:21/10/2020.

Na fisiossorção as interações entre o adsorvente e o adsorvato são fracas, mas de longo alcance sendo conhecidas como forças de Van der waals. Quando ocorre a adsorção de uma partícula por fisiossorção a energia liberada é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação, os valores situam-se na faixa de - 20 KJ/mol como esta variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas a molécula adsorvida fisicamente retem sua integridade (CANELO,2009).

Não obstante, na adsorção química as moléculas ou átomos através de ligações químicas aderem-se a superfície do adsorvente e tendem a se acomodar em sítios que propiciam número máximo de coordenação com o adsorvente. A entalpia de adsorção química é muito maior do que a fisiossorção, os valores representativos estão na faixa de -200 KJ/mol.

Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude das ligações moleculares com átomos da superfície do adsorvente e a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde pelo efeito catalítico das superfícies sólidas.

Exceto quando o adsorvato se dissocia e tem elevada mobilidade de translação na superfície, a adsorção química é um processo exotérmico. Sendo, em um processo espontâneo $\Delta G < 0$ (a T e p constantes), uma vez que a liberdade de translação do adsorvato é reduzida na adsorção a variação de entropia ΔS é negativa.

Assim, para que $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ seja negativo, é necessário que ΔH seja negativo (processo exotérmico)

Segundo Sekar et al. (2004), a intensidade da adsorção é proporcional a área superficial específica, ao se ter partículas maiores a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção. Em relação as propriedades do adsorvato os parâmetros que influenciam no processo de adsorção são o tamanho da espécie poluente, a concentração, a temperatura e o pH (CANELO,2009).

Dogan; Algan; Demirbas (2006) apontam que um aumento na temperatura propicia a elevação na taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda a camada limite externa e interna dos poros da partícula do adsorvente, decorrente a diminuição da viscosidade da solução. Da mesma forma que um aumento de temperatura leva a desobstrução dos poros no interior da estrutura do adsorvente, o que favorece a penetração de moléculas maiores do adsorvato.

O efeito da temperatura sobre o sistema afeta a constante de velocidade de adsorção logo, um aumento de temperatura pode acarretar um aumento na energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato levando a um aumento na taxa de adsorção (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). O aumento da temperatura afeta também a solubilidade e o potencial químico do adsorvato (KHATTRI e SINGH,1999).

Quanto ao parâmetro pH depende também do adsorvato. Sendo, a adsorção de cátions aumenta com o aumento do pH e a de ânions aumenta com a diminuição do pH (ALVES,2010 e WORCH,2012). Segundo Toledo et al. (2005) o pH determina a carga da superfície do adsorvente e controla as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. O pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) é a faixa de pH na qual a superfície do adsorvente é positiva, acima deste valor é negativa, a importância

deste controle se deve ao fato de que as cargas do adsorbato e do adsorvente precisam ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre eles, uma vez que, cargas iguais causam repulsão eletrostática o que prejudica o processo de adsorção (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005).

Caso o poluente que se deseja remover do fluido seja um metal é muito importante saber que tipos de espécies de metais estão no meio. Pois, a distribuição da espécie é dependente do pH.

O tamanho da espécie poluente deve ser inferior ao tamanho dos poros do adsorvente pois, moléculas maiores provocam sua inativação o que acarreta na diminuição da superfície útil de adsorção (ALVES,2007). O aumento da concentração inicial de adsorbato aumenta a eficiência da adsorção (ALTUN e PEHLIVAN,2007).

2.1.1 Cinética de Adsorção

Os modelos cinéticos empíricos, descritos na literatura, são de pseudo-primeira ordem, (Eq. (3)), pseudo-segunda ordem (Eq. (4)), and Elovich (Eq. (5)) (Meili et al. 2019; Madan et al. 2016).

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) V \quad (2)$$

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2} \right) + (t/q_2)} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln(t)}{\beta} \quad (5)$$

Onde q_t (mg g^{-1}) é a concentração adsorvida de adsorbato em determinado momento, q_1 e q_2 (mg g^{-1}) são as concentrações de massa adsorvidas de equilíbrio para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. O tempo t (min) é o tempo gasto no processo de adsorção, k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as constantes dos modelos cinéticos matemáticos, respectivamente e α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) são a taxa de adsorção inicial e a constante de dessorção, respectivamente.

2.1.2 Adsorventes

Os adsorventes são substâncias porosas que apresentam área superficial elevada (MOREIRA,2012). Eles podem ser de origem natural ou provenientes de processos industriais. Os adsorventes naturais podem ser obtidos de minerais, zeólitas, óxidos e Biopolímeros. Já os adsorventes industriais como carvões ativados são provenientes de matérias-primas que contêm carbono e são ativados por via química.

A Figura 3 exemplifica os tipos de adsorventes de baixo custo e suas fontes de obtenção.

Figura 3 - Adsorventes de baixo custo e suas fontes de obtenção

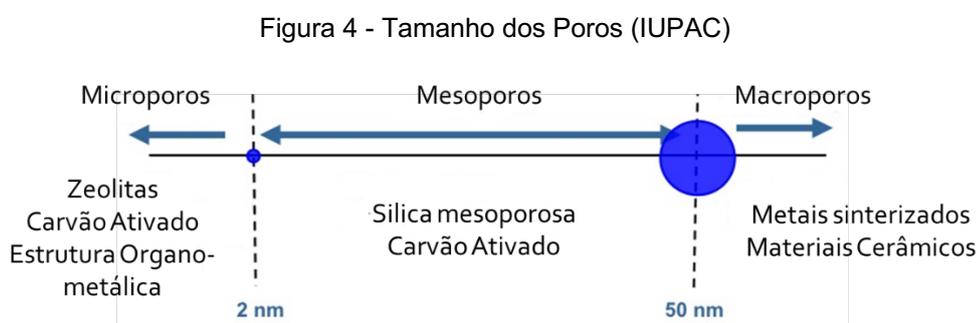


Fonte: Adaptado de Worch (2012)

No entanto, Worch (2012) ressalta que os adsorventes industriais possuem um custo elevado e por isso o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo produzidos de resíduos agrícolas e industriais, como cascas de frutos e leguminosas, tem sido foco de estudos ao longo dos anos. Estes adsorventes possuem uma boa combinação custo/eficiência.

As características do adsorvente influentes no processo de adsorção são a área superficial, a porosidade, o volume específico de poros e, a distribuição no tamanho de poros. A área superficial está diretamente ligada a capacidade de adsorção logo, incrementos na área superficial do adsorvente resultam no aumento na taxa de adsorção (CANELO,2009 e WORCH,2012).

A porosidade tem elevada importância no processo de adsorção pois, quanto maior a quantidade de poros presentes na superfície do adsorvente maior, será a eficiência de adsorção. Já o volume dos poros está ligado ao tamanho da área superficial pois, quando o volume dos poros é grande implica em uma maior área superficial. Para se ter uma área superficial elevada o adsorvente deve ser microporoso. Porém em superfícies microporosas as moléculas maiores não são adsorvidas o que influencia na taxa de adsorção (CANELO,2009 e WORCH,2012).A faixa de tamanho dos poros é representada na Figura 4.



Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: Macroporos: maior que 50 nm, Mesoporos: entre 2 e 50 nm, Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm, Microporos primários: menor que 0,8 nm.

Outro parâmetro importante é a natureza química do adsorvente a qual influencia a adsorção dependendo os grupos funcionais do adsorvente (CANELO,2009 e WORCH,2012).

Como o carvão ativado possui um elevado custo, os estudos de adsorção estão sendo desenvolvidos com base em adsorventes de baixo custo, utilizando resíduos de cascas de frutos secos os quais são materiais de fácil obtenção e eficientes na remoção de poluentes (SULYMAN et Al; 2017 e PATHAK et al; 2015).De acordo com o efluente a ser removido estes resíduos passam por tratamentos a fim de melhorar sua eficiência, os referidos tratamentos modificam a estrutura química do adsorvente melhorando sua eficiência. Estes tratamentos podem ser físicos (moagem, trituração, peneiração), térmicos (secagem e carbonização) e químicos como a ativação.

2.2 Adsorventes provenientes de resíduos

O carvão ativado é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999). Pode ser produzido por meio de materiais orgânicos, tais como madeira, palha de milho, casca de coco, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros. Essas matérias-primas são carbonizadas em atmosfera inerte e depois passam por um tratamento térmico e/ou químico para a ativação, que é a remoção de materiais que estejam obstruindo os poros.

Uma vez obtida a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação para a formação dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 - 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (BERNARDO et al; 2009).

Carvões ativados provenientes de fontes renováveis são uma alternativa promissora para o setor industrial devido a possibilidade de uso de materiais de baixo custo como cascas de coco, turfas, madeiras, resíduos de petróleo. Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que bifurcam em canais menores (BERNARDO et al; 2009).

A utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes naturais (carvões ativados) é de suma importância devido a maioria deles, em razão do volume gerado ser um problema ambiental. Além disso, são de fácil obtenção e baixo custo o que viabiliza o uso do processo de adsorção como alternativa na remoção de poluentes.

2.2.1 Agroresíduos

Nas últimas décadas, o crescimento populacional no mundo tem elevado vertiginosamente a demanda por matéria prima, insumos, produtos agrícolas, e especialmente por alimentos (BRAGA, 2005). Com o aumento desta demanda, o processamento e industrialização de alimentos vêm acompanhado do aumento de rejeitos fluviais, acúmulo e contaminantes, como níquel, zinco, cobre, cádmio dentre

outros metais pesados, provenientes de fertilizantes minerais e águas residuais de indústria (BUHANI et al., 2017)

Segundo a Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura (FAO), a geração de resíduos agroindustriais, no ano de 2013, atingiu a escada de 1,3 bilhão de toneladas por ano. Dentro deste valor, produtos destinados ao consumo populacional, 1/3 deles são desperdiçados, seja como resíduos, oriundos do processamento, ou como perca na cadeia produtiva (FAO, 2013), e estes valores podem ter sofrido acréscimos catastróficos no ano de 2021.

Conforme pode ser avaliado na literatura, a quantidade de resíduos agroindustriais representa parcela significativa em impactos ambientais. Assim, a reutilização desses resíduos representa uma maneira de minimizar o desperdício e a poluição ambiental, além de gerar novos produtos com valor agregado através do bioprocessamento de rejeitos, tais como biocombustíveis (butanol, etanol); produtos químicos como ácido itacônico, láctico, fumárico, málico, triacilgliceróis, enzimas e biomoléculas (MARZO et al., 2019).

A valorização desses agroresíduos representa uma alternativa para reduzir o consumo de produtos e recursos fósseis, o qual vêm sendo implementado em diretrizes de sustentabilidade e química verde nos setores multinacionais (SCHALCHLI et al., 2016), além de atender a demanda comercial de consumidores com preferência por produtos naturais, biodegradáveis e ambientalmente amigáveis (DIAZ; BLANDINO; CARO, 2018).

O trabalho realizado por Martins (2005), cita e demonstra a utilização de resíduos no tratamento de efluentes contendo iodo, próximos às lavouras, como produção de agregados leves, cimento, cerâmicas e na produção de novos fertilizantes agrícolas de baixo custo, ricos em nitrogênio, potássio e matéria orgânica.

Cavalcante (2015) discorrem sobre a reutilização dos resíduos de coco, banana e laranja de maneira sustentável para a produção de carvão ativo. Segundo o autor, a utilização do carvão ativo no tratamento de efluentes de águas de esgoto e lagoas industriais, apresentam alta seletividade e adsorção, empregado em larga escala consumindo quantidades exorbitantes de carvão ativo, apresentando assim, mais uma alternativa na produção desse produto.

Em regiões onde são cultivadas frutas, nota-se a produção de agroresíduos provenientes, não apenas dos insumos agrícolas e resíduos, mas também de folhagem e caroços.

Neste sentido, Heylmann (2015) apresenta a utilização de caroço de pêsego na produção de carvão ativo para o tratamento de efluentes têxtil. O índice de adsorvidade do carvão ativo proveniente de caroço de pêsego apresentou eficiência superior a 93% em corantes testados.

A obtenção de novos produtos derivados de insumos e resíduos agrícolas podem ser observadas em diversas outras áreas de atuação, tais como a produção de nanopartículas que possuem alta aplicabilidade em contexto geral.

Bavaresco et al. (2020) sintetizaram nanopartículas de prata a partir do extrato de folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*). Em seu trabalho, os autores citam a eficácia das nanopartículas de prata no combate a agente microbianos, muito comuns em agrosresíduos, em especial, demonstram a redução de reagentes químicos na síntese das nanopartículas, o que representa uma redução do potencial lesivo ao meio ambiente e a prática sustentável da química verde.

Ressalta-se que nas condições realizadas, o pH do composto de nanopartículas de prata interferiu nos métodos analíticos do trabalho, o que pode indicar uma problematização em sua aplicabilidade quando inserida em ambientes de tratamento de água voltada ao consumo humano.

De modo similar aos trabalhos anteriores, pode-se encontrar na literatura, relatos da utilização de biomassa proveniente de algas como agente adsorvente para manutenção e limpeza de resíduos agroindustriais contendo íons de metais pesados. Buhani et al. (2017) utilizaram a *Tetraselmis sp.* em conjunto com biomassa de sílica para avaliar o potencial de adsorvidade em amostras contendo níquel (II), cobre (II), e zinco (II). No processo produtivo, observou-se que as nanopartículas magnéticas apresentaram formato homogêneo, sendo um indicativo favorável à capacidade de adsorvidade em conteúdos favoráveis ao procedimento.

2.2.1.1 Casca da beterraba utilizações do agrosresíduo

O emprego de alguns dos resíduos da indústria alimentar, tais como cascas de frutas e frutos secos são abordados como uma solução sustentável de reaproveitamento de agro resíduos no combate e purificação em poluentes de águas residuais, a partir de suas propriedades adsorvidas, como exemplo do cobre, crômio e azul mordente. Em literatura, é possível identificar estudos que apresentaram

resultados positivos em processos de pré-tratamento aplicados a estes adsorventes, ampliando sua capacidade de remoção de metais pesados (ABREU, 2017)

As beterrabas pertencem a classe das hortaliças. Destaca-se pela rica presença de betalaínas que são alcaloides pigmentados originados por aminoácidos aromáticos, tais como L-fenilalanina e a L-tirosina (MIGUEL, 2018). Estes alcaloides da betalaínas, são pigmentos hidrossolúveis subdivididos em duas classes: as betacianinas que apresenta coloração avermelhada, e as betaxantinas, produzindo a coloração amarelada (Damodaran et al., 2007).

Além de antioxidantes, as beterrabas possuem vitaminas A, B, C, fibra e corantes naturais. As beterrabas vermelhas, por exemplo, são ricas em compostos fenólicos, os quais possuem propriedades antioxidantes. Além do aspecto visual, a coloração dos vegetais auxilia na proteção contra doenças de coração e até mesmo câncer de cólon. (Kavalcova et al., 2015)

No trabalho de Volp et al. (2009), os autores introduzem a relação da beterraba e seus pigmentos com atividades biológicas em prol da saúde humana, tais como propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e prevenção de doenças crônicas.

Com o avanço da demanda alimentícia no mundo, o aumento de agro resíduos vem crescendo e desta forma, novos métodos de reaproveitamento desses resíduos oriundos da indústria alimentícia vêm sendo pesquisados e desenvolvidos, conforme pode-se observar na literatura. Desde a década de 90, pesquisadores estudam efeitos e condições favoráveis para a agricultura em larga escala, com maiores taxas de desenvolvimento e crescimento de lavouras (LEDENT et al., 1993)

Um desses métodos de reaproveitamento é a transformação da casca de beterraba em farinha de beterraba (*Beta vulgaris L*) para consumo animal e humano, devido a seu valor agregado de macro e micronutrientes (DE FARIAS et al., 2020). Benefícios como à melhoria de patologias em aterosclerose, artrite, diabetes tipo 2, demência, hipertensão e doenças do fígado já foram evidenciadas em estudos (FERREIRA et al., 2017).

Outro processamento da casca de beterraba que pode ser observado, é a extração de pigmentos vermelhos para aplicação em outros produtos através da desidratação osmótica na secagem convencional do agro resíduo. Paese et al. (2020) realizaram o estudo comparativo desse procedimento com finalidade de testar a capacidade adsorvente dos resíduos minimamente processados que posteriormente

podem ser reutilizados como produto de tratamento de águas fluviais e efluentes industriais.

A utilização do açúcar da beterraba também contribui para o aumento da necessidade produtiva dessa hortaliça, o qual está vinculado a diversas aplicabilidades de fabricação de novos produtos comerciais, tais como alimentos, insumos e em tratamento de água. O bagaço da casca de beterraba foi estudado como insumo para produção de carvão ativo, o qual Demiral e Gündüzog˘lu (2009) desenvolveram para remoção de íons nitratos de soluções aquosas presentes em lagoas e rios de rejeitos industriais, obtendo bons resultados em seus estudos.

O emprego da casca de beterraba para produção de carvão ativo com cloreto de zinco representa uma alternativa para a reutilização de agro resíduos e combate à poluição (GERCEL et al.,2007). Segundo os autores, suas propriedades físicas e químicas de adsorvidade, juntamente com efeitos floculantes de cloreto de zinco permitem um tratamento adequado para locais onde a geração de resíduo se dá em larga escala.

Podem ser citados outros trabalhos como a produção de novos compostos, os quais atuam no meio ambiente pela modificação de compostos poliméricos, tais como plástico, tornando-os mais biodegradáveis pelo emprego de agro resíduos da casca de beterraba em áreas com altos índices de ferro, zinco e cádmio, metais pesados esses, extremamente danosos para a saúde humana e ambiental (KOLPAKOVA et al., 2016). Kizildoğan et al. (2021) também realizaram a utilização de poupa e casca de beterraba na produção de poli(3-hidroxi-butirato), sendo uma alternativa para a produção de plásticos biodegradáveis.

Fibras e cascas de beterraba são agrosresíduos anteriormente mencionados com propriedades benéficas a saúde humana e animal. Neste sentido, Petkevičius et al.(2003) utilizaram-nas em dietas de porcos que apresentavam a presença do parasita *Oesophagostomum dentatum*. O estudo se deu devido a resistência de parasitas no sistema gastrointestinal com medicamentos antiparasitários, possivelmente provenientes de resíduos alimentares afetados pela poluição, similar aos seres humanos.

A fim de sanar este problema, foi inserido a dieta destes animais, alimentos contendo subprodutos da beterraba, obtendo-se resultados positivos no controle parasitário em animais, segundo os autores.

2.2.2 Aplicações dos adsorventes provenientes da literatura

Brum et al. (2008) preparou e caracterizou carvão ativado proveniente do resíduo do café (pergaminho) e testou sua capacidade de adsorver o azul de metileno, os resultados mostraram uma alta capacidade de adsorção para este corante (188mg/L) em relação ao carvão comercial (232,6 mg/L).BUGIEREK et al.(2014),produziu carvão ativado a partir da casca de banana e avaliou sua eficiência como precursor de um adsorvente para remoção de azul de metileno e outros compostos catiônicos presentes na água, os autores obtiveram uma eficiência de 98% em apenas 20 minutos na remoção do corante utilizando o carvão de banana ativado com ácido fosfórico.

Moreira (2010), desenvolveu um adsorvente natural proveniente de cascas moídas das nozes pecã para bioadsorção de metais presentes em água de lavagem de processos de galvanoplastia. Os resultados indicaram que com massas de 50 e 100 g de bioadsorvente utilizado a redução no % de níquel na água de lavagem foi de 40,91 e 46,21 respectivamente, indicando que o aumento da massa de bioadsorvente aumenta o percentual de remoção dos metais presentes na água de lavagem.

Segundo Antunes et al. (2018) o resíduo agroindustrial casca do abacaxi tem grande potencial na utilização como adsorvente de baixo custo para remoção de azul de metileno. A remoção de corante foi favorecida com o aumento da massa de adsorvente empregada sendo,0.1g (38,3% de remoção),0.5g (77,25% de remoção). As cascas de abacaxi também podem ser utilizadas no tratamento de efluentes contaminados por corantes sintéticos ou metais pesados.

Dacera et al. (2009), utilizou as cascas do abacaxi para produzir por ação fermentativa do *Aspergillus nige*, líquido rico em ácido cítrico para utilização na lixiviação de íons metálicos de cádmio, cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco.

Nemet et al. (2021), realizou a produção e caracterização de biocarvões ativados do endocarpo e mesocarpo de baru, e avaliou seu potencial como adsorventes em soluções de carboidratos. Os biocarvões sintetizados foram testados em relação a capacidade de adsorção de carboidratos e comparados com o carvão ativado comercial, os percentuais de remoção foram inferiores a 13,15%, o que era desejável para não adsorver a glicose.

Dallago e Smaniotto (2005) realizaram estudos de adsorção com o couro residual "Wet blue" (serragens e aparas) provenientes do processo de curtimento

como material adsorvente de corantes têxteis em solução aquosa. Foram testados os corantes Vermelho Drimarem, Amarelo Cibacrone, Azul Procion e Indigo em uma concentração de 500 mg/L para diferentes massas de carvão ativado. Os resultados encontrados pelos autores demonstraram que o couro curtido “wet blue” apresentou maior capacidade de adsorção quando comparado ao couro natural em relação a todos os corantes.

Buhani, Rinawati, Suharso, Yuliasari e Yuwono (2017) realizaram experimentos envolvendo biomassa de algas como adsorvente de metais pesados, devido aos grupos ativos presentes em sua estrutura amino, carboxila, hidroxila, fosfato e grupos sulfato terem capacidade de adsorver íons metálicos e formar complexos metálicos com os grupos polissacarídeos (COOH), peptídeos (CO,NH₂,CONH₂), pectinas, proteínas.

No entanto, os autores observaram que a capacidade de adsorção da biomassa de algas tem algumas limitações devido a propriedades como baixa densidade, fácil degradação por outros microorganismos. Desse modo, a biomassa não pode ser utilizada diretamente em uma adsorção é necessário que haja um suporte (BUHANI; RINAWATI; SUHARSO; YULIASARI; YUWONO, 2017).

Portanto, os autores desenvolveram um adsorvente de sílica revestido com nanopartículas de magnetita, a fim de melhorar a qualidade da matriz suporte. A técnica de uso de ímã é interessante pois, não gera produtos contaminados e ainda acelera o processo de separação do metal da solução devido as características magnéticas do adsorvente. Após a síntese do adsorvente de sílica revestido com nanopartículas de magnetita foi testada a sua aplicação como adsorvente de metais pesados Ni (II), Cu (II), e íons Zn(II) e a cinética de adsorção avaliada utilizando modelos de pseudo-primeira e segunda ordem e a capacidade de adsorção utilizando isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Os resultados demonstraram um aumento na taxa de adsorção causados pela existência de um adsorvente magnético (BUHANI; RINAWATI; SUHARSO; YULIASARI; YUWONO, 2017)

Tomasella, Oliveira, Angelis e Garcia (2015) avaliaram o potencial de compostos naturais (turfa, argila e carvão) na remoção de chumbo e toxicidade de um efluente industrial de uma empresa do estado de São Paulo.

Alfredo, Gonçalves, Lobo e Montanher (2015) testaram a adsorção do corante azul de metileno em dois sistemas distintos: batelada e coluna de leito fixo utilizando como adsorvente agroresíduo da casca de batata. Os autores avaliaram os

parâmetros ponto de carga zero (PCZ), isoterma e cinética de adsorção aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich. Como resultado o modelo de maior ajuste para os dados experimentais foi o de Langmuir com uma quantidade máxima adsorvida de 48,7 mg/g e capacidade máxima de adsorção da coluna de 35,83 mg/g. Os autores também verificaram a possibilidade de recuperação do corante através do uso de solução ácida de HCl e reutilização do carvão adsorvente após o processo.

Segundo Leite (2016) quando carvões ativados são particulados na escala submicrométrica e nanométrica há um aumento significativo na eficiência destes materiais principalmente em virtude do aumento na área superficial em relação a massa das nanopartículas. Contudo, o autor enfatiza que algumas restrições limitam sua aplicabilidade mesmo com elevados percentuais de remoção.

Estes fatores são a baixa densidade que resulta em uma dificuldade de manipulação e recuperação, difícil homogeneização na mistura ao sistema contaminado tendo-se uma resultante perda do poder de adsorção dos poluentes e reciclagem das nanopartículas (LEITE,2016).

No entanto, pode-se minimizar estas limitações dos carvões ativados ao assentá-los com nanomateriais magnéticos. Este sistema responde ao estímulo de um campo magnético, podendo ser manipulado, direcionado e recuperado mantendo as propriedades adsorptivas do material adsorvente.

2.3 Nanomateriais

Os nanomateriais vem despertando grande interesse em pesquisas devido a sua aplicação em catálise, óptica, materiais antimicrobianos, sensores químicos, circuitos eletrônicos, entre outros (TOMA et al.,2016). Estes materiais são caracterizados por apresentarem tamanho médio de partícula de 1 a 100 nm, e suas propriedades são diretamente modificadas pelo seu diâmetro. Quanto menor o diâmetro da partícula maior será a razão superfície/volume, conferindo assim uma maior área superficial, ou seja, os nanomateriais possuem uma alta porcentagem dos seus átomos constituídos na superfície da partícula, como demonstrado na Figura 5 (TOMA et al.,2016).

Figura 5 - Representação da área superficial dos nanomateriais.



Número de camadas	1	2	3	4	5
Número de átomos na NP	M13	M55	M147	M309	M561
Número de átomos na superfície da NP	92%	76%	63%	52%	45%

Fonte: (Adaptado de Corain, B. et al. 2008)

2.3.1 Nanopartículas de Ferro

As nanopartículas de ferro apresentam facilidade de síntese e recobrimento de superfícies. O óxido de ferro, por sua vez, apresenta-se como promissor agente no tratamento de águas residuais, devido à possibilidade de oferecer as condições consideradas como necessárias (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2014). Este material apresenta baixo custo (quando na forma natural ou sintética), alta estabilidade, não apresenta toxicidade ao meio ambiente, tem alta capacidade de adsorção (devido a elevada razão entre área superficial e volume) e apresenta diversas formas de utilização, devido à possibilidade de recobrir sua superfície com polímeros ou moléculas. Além destas propriedades, a reutilização do óxido de ferro é facilitada devido à possibilidade de separação deste material, devido a suas propriedades magnéticas (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2014).

Leite (2016) discorre que as nanopartículas magnéticas vêm sendo exploradas na área de recuperação e tratamento ambiental, com ênfase na adsorção de metais pesados, matéria orgânica e microorganismos. A superfície dos nanocompósitos magnéticos adsorve os contaminantes que com auxílio de um campo magnético externo podem ser recuperados e reaproveitados em outra descontaminação.

Mohan D. et al sintetizaram carvões utilizando casca de amêndoas que foram magnetizados para remoção de trinitrofenol de águas residuárias. Liz et al. utilizaram ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) induzida em carvão ativado para remoção de Bisfenol A em soluções aquosas. Segundo Tsai WT et al. (2009) atualmente, o método de separação magnética vem sendo amplamente utilizado em função do custo reduzido, brandura, rápida separação e elevada eficiência. Em consonância, a presença de

magnetita (Fe_3O_4) eleva a estabilidade química, apresenta mínima toxicidade e excelente capacidade de reciclagem do adsorvente.

Silva et al. (2014) esclarece que as propriedades dos óxidos de ferro estão atreladas as suas dimensões e morfologias das estruturas. O Fe_3O_4 (magnetita) ocupa um total de 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos e constitui-se de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} dispostos, respectivamente. Em virtude do arranjo dos momentos magnéticos o composto apresenta comportamento ferromagnético.

Os autores complementam que a magnetita pode ser obtida em diferentes morfologias de acordo com o método de síntese, sendo: poliedros, flocos, esferas, cubos. Outra propriedade dependente do método utilizado é a área superficial. Através do método de oxidação de solução de sais de ferro obteve-se magnetita com área superficial de 12,12mg/g em contrapartida pelo método de coprecipitação foram obtidas áreas de 28 mg/g, 59mg/g e 350 mg/g (Šutka et al., (2014), Ahmed et al., (2013), Safuir et al., (2013)

O tratamento de efluentes é um processo no qual a escolha da tecnologia utilizada deve promover eficiência, reutilização dos agentes de tratamento, minimização/redução dos impactos ambientais e ainda baixo custo. Ao se considerar estas necessidades o óxido de ferro apresenta-se como um material de relativo interesse.

2.4 Corantes têxteis

Segundo Dallago e Smaniotto (2005) o setor têxtil apresenta um grande problema na disposição final dos efluentes que é a remoção de cor. Em função da elevada estabilidade biológica dos corantes sua degradação pelos métodos de tratamento convencionais é dificultada.

Kallel, F. et al. (2016) constatou que aproximadamente 100 toneladas de corantes são dispostas em corpos d'água diariamente. Já o consumo total de corantes principalmente pela indústria têxtil no Brasil estaria em 26.500 toneladas/ano (MARMITT; PIROTTA; STULP, 2010).

Os corantes por comporem a maior parte dos efluentes coloridos geram um grande impacto ambiental devido a aumentarem a turbidez das águas, dificultando os processos fotossintéticos necessários as espécies existentes no meio aquático. Apresentam em sua estrutura grupos cromóforos e auxocromos cuja atribuição está

ligada a cor e intensificação dela, respectivamente. Os corantes podem ser organizados em virtude da sua estrutura ou forma de fixação da fibra têxtil sendo: diretos, reativos, ácidos, dispersos, catiônicos, entre outros (CRUZ, 2018).

Segundo Ribeiro et al. (2013) e Cruz (2018) os azocorantes são os corantes mais usuais pelo setor têxtil em virtude de apresentarem custo reduzido e alta estabilidade no processo de lavagem e exposição solar. Estes compostos apresentam elevada carga orgânica tendo em sua molécula benzeno, tolueno, naftaleno, antraceno e xileno que são compostos tóxicos e, portanto, geram elevado impacto ambiental (MENDES; DILARRI; PELEGRINI, 2015)

Segundo o Natural Science aproximadamente 80% dos corantes têxteis são fixadas as fibras e o restante é perdido no processo de lavagem. Esta fixação ocorre através das ligações químicas de Van der Waals, ligações covalentes e de hidrogênio. Logo, pois para a produção de 1kg de tecidos utiliza 200 L de água (KANT, R. 2012).

Em virtude do grande impacto ambiental gerado o conselho nacional de Meio Ambiente (CONAMA) criou a Resolução nº 430/11 que altera e complementa a Resolução nº 357/2005 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água receptores, visando controlar o lançamento de efluentes têxteis sem tratamento prévio. A tabela 1 apresenta os padrões de disposição pertinentes a legislação.

Tabela 1 - Padrões de disposição de efluentes em corpos receptores segundo a Resolução CONANA 430/11

Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroeteno	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

Fonte: BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. **Resoluções do CONAMA**. 2. ed. Brasília, 2012. 1127 p.

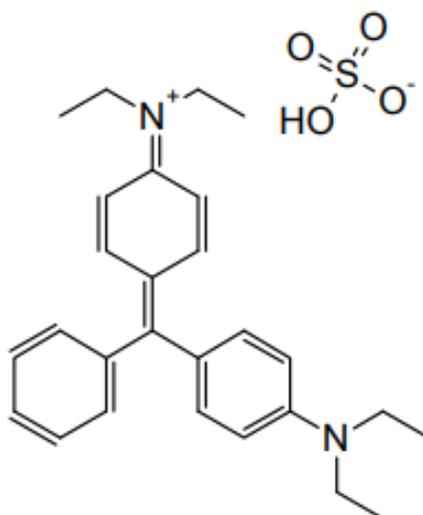
Os efluentes têxteis em sua maioria possuem alta concentração de sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) além de alta salinidade.

Os corantes por apresentarem estruturas químicas complexas e massa molar elevada não são biodegradáveis e, portanto, os tratamentos biológicos aplicados não são eficientes, permanecendo então o efluente colorido (ARCANJO, G. S. et al., (2018). Neste quesito as nanopartículas metálicas mostram-se promissoras devido as suas propriedades catalíticas, magnéticas, químicas que não são encontradas em materiais macro. Atrrelado ao processo de adsorção as nanopartículas propiciam uma melhor organização levando a um maior número de átomos aderidos na superfície.

2.4.1 Corante Verde brilhante

O corante verde malaquita, também conhecido como verde brilhante, cuja estrutura é apresentada na figura 6, é um azo corante muito solúvel em água, álcoois de cadeia pequena (ALVES,2013).

Figura 6 - Estrutura corante verde brilhante



Fonte: (CALVETE, 2011)

Apresenta pico máximo de adsorção de radiação eletromagnética de 616,9 nm. A coloração varia em virtude do pH do meio sendo: amarelo em pH <2, verde em pH=2

e verde azulado em pH 11,6 e incolor em 14 (SANTOS; NASCIMENTO; PAULINO; BARROSO; AGUIAR, 2016).

O corante verde brilhante pertence ao grupo dos trifenilmetanos por apresentar três anéis benzênicos em sua estrutura química, possui molécula catiônica e fórmula molecular $C_{27}H_{24}N_4O_4S$. (CALVETE, 2011) (PRATES, 2005) SANTOS; NASCIMENTO; PAULINO; BARROSO; AGUIAR, 2016)

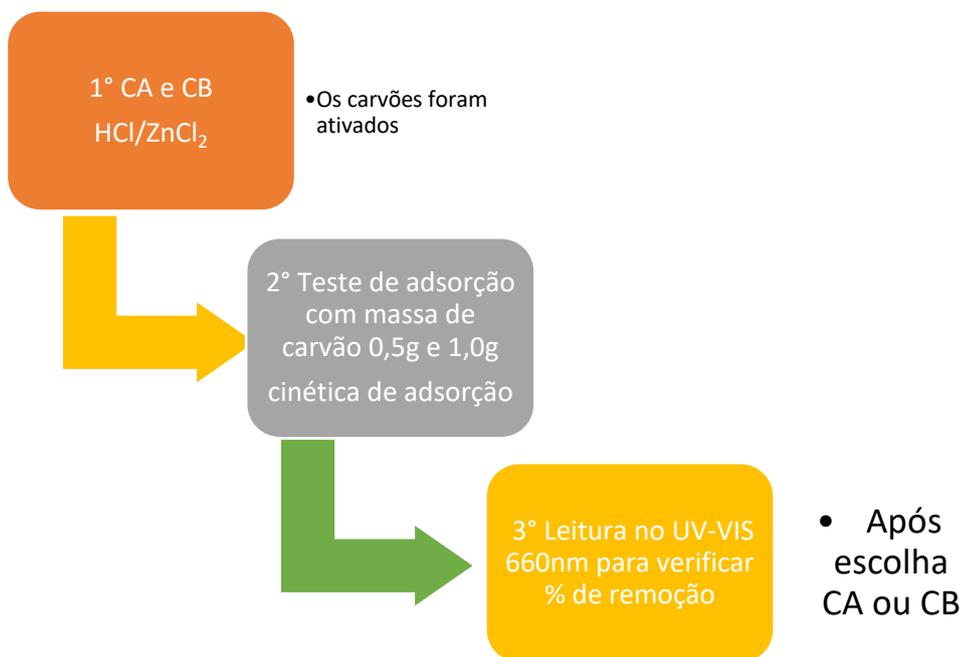
Este azo corante apresenta elevada toxicidade podendo levar a irritações na pele, tumores gastrointestinais, promotor de câncer no fígado e baixa de fertilidade (SANTOS; NASCIMENTO; PAULINO; BARROSO; AGUIAR, 2016) (CARVALHO,2013).

Calvete (2011), observou que na adsorção do corante verde brilhante em carvão ativado quimicamente de casca de pinhão e carvão ativado química e fisicamente da casca do pinhão houve melhor eficiência na remoção em faixas de pH mais amplas de 2,0 a 10,5 o que pode ser explicado em virtude da interação do corante com os anéis aromáticos do adsorvente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

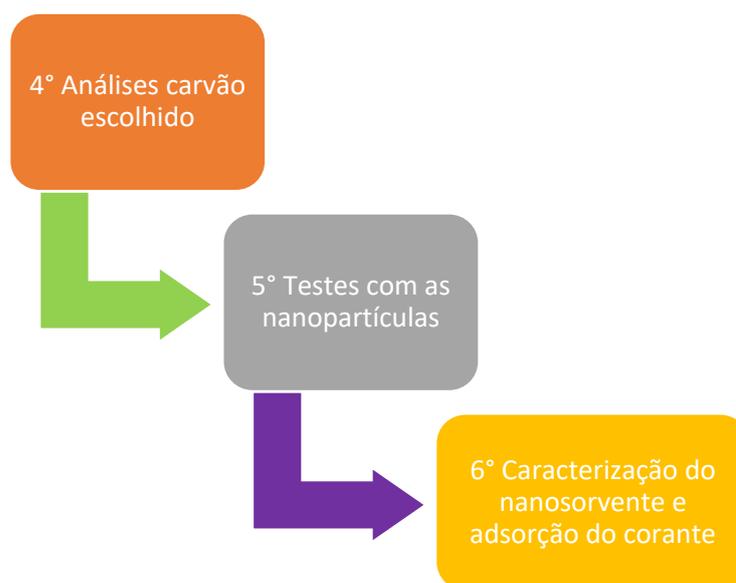
No intuito de realizar as caracterizações do carvão adsorvente desenvolvido, estabelecer a cinética de adsorção, verificar as propriedades pós incorporação das nanopartículas de magnetita, definiram-se as análises necessárias. Para organização da metodologia e desenvolvimento das análises seguiu-se o fluxograma da figura 7

Figura 7 - Fluxograma metodologia utilizada na pesquisa



CA se mostrou o mais eficiente

Após testes com "massa de carvão" alteradas 0,125g e 0,25g



Fonte: Autoria própria

Foram realizadas as sínteses do carvão ativado da casca e polpa da beterraba e posteriormente, testes de adsorção do corante verde brilhante e escolha do melhor carvão. Após as nanopartículas de magnetita foram suportadas e realizados novamente testes de adsorção e caracterizações com e sem as nano. A finalidade destes experimentos é comprovar a aplicação das nanopartículas suportadas como secundárias no processo de adsorção do corante verde brilhante.

3.1 Síntese do carvão ativado da casca e da polpa da beterraba

Os resíduos da casa da beterraba foram coletados e secos a luz solar por alguns dias até completa remoção da umidade. Após foi realizada a moagem em moinho de facas, sendo em seguida submetido ao processo de peneiramento a fim de se obter homogeneidade no diâmetro das partículas. Posteriormente as amostras foram submetidas ao processo de carbonização sendo colocadas em cadinhos de porcelana e submetidas a carbonização em forno mufla à atmosfera inerte, por 1 h a 550°C, com taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹, com fluxo de gás nitrogênio em uma vazão de 100mL min⁻¹. Após o processo de carbonização 10 g da amostra foram colocadas em contato com 30 mL de cloreto de zinco (agente desidratante para desenvolver a porosidade), para impregnação na relação 1:1 (ZnCl₂/resíduo) a 20°C em agitação por 1h e após a amostra foi submetida à lavagem com uma solução de

ácido clorídrico HCl a 2,5 % até obter-se pH próximo de 7 (neutro). Concluído o processo de lavagem, a amostra foi colocada na estufa a 100°C por 1h. Adaptado de (RAMOS et al.,2009), HAYASHI et al., (2000), ROCHA et al., (2012), GONÇALVES et al., (2007) e DENG et al., (2011).

3.1.1 Rendimento

As amostras de carvão da polpa e da casca foram pesadas antes da calcinação e após a calcinação, então resfriadas em dessecador e pesadas novamente. Para a determinação do rendimento utilizou-se as seguintes equações:

$$RGCA = \left(\frac{PCAc}{PCA \text{ biomassa}} \right) 100 \quad RGCB = \left(\frac{PCBc}{PCB \text{ biomassa}} \right) 100 \quad (\text{equação 8 e 9})$$

Sendo,

PCAc = peso do carvão da casca de beterraba após a calcinação;

PCA= peso do carvão antes da calcinação;

PCBc= peso do carvão da polpa de beterraba após a calcinação.

3.1.2 Síntese das Nanopartículas magnéticas de óxido de Ferro (Fe₃O₄)

A síntese das nanopartículas foi realizada pelo método da coprecipitação. Foi adicionado 1,251 g de FeSO₄·7H₂O e 2,433 g e de FeCl₃·6H₂O em um frasco contendo 30 mL de H₂O deionizada à temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado lentamente 6 mL de NH₄OH, 27%. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo durante 6 h. O precipitado preto obtido foi lavado com água deionizada até atingir pH neutro. Posteriormente, separou-se o precipitado preto obtido do solvente com o auxílio de um ímã, sendo posteriormente seco a 60 °C durante 2 horas.

3.1.3 Impregnação das Nanopartículas

Para a impregnação das nanopartículas foi adaptado o método utilizado por Leite (2016). Sendo, as nanopartículas sintetizadas por coprecipitação conforme descrito pelo item 3.1.2 desta dissertação foram adicionadas a 500 mL de uma solução composta de água destilada e 10 g de CA, mantida sob agitação por 15 minutos a 70°C.

Após a adição da magnetita a mistura foi agitada por 2h. Então, o precipitado coletado foi lavado com água destilada e centrifugado por 10 vezes. Posteriormente, seco em estufa a 60°C. O material obtido apresentou-se na coloração negra. O método descrito foi utilizado para as diferentes proporções testadas 0,125g CA / 0,06 g Nano e 0,250g de CA/ 0,125g Nano.

Importante ressaltar que segundo a literatura a impregnação pode ser feita em uma única etapa, onde as nanopartículas de ferro (magnetita) são preparadas, sintetizadas e impregnadas no mesmo processo. No entanto, optou-se por realizar a síntese de forma separada em virtude de que na pesquisa prévia para o projeto, autores citavam que o método de coprecipitação apresenta-se com um rendimento elevado. Outro quesito decisivo foi a facilidade de realizar estudos individuais com o carvão e as nanopartículas de ferro sendo preparados de forma individual.

3.2 Experimentos de adsorção

Foi utilizado para os estudos de adsorção o corante verde brilhante nas concentrações de 100 mg/L e 150 mg/L. Primeiramente, os estudos de adsorção foram realizados com carvão ativado de casca e da polpa de beterraba e, após a escolha do melhor resultado apenas com a casca.

Os testes foram realizados dissolvendo 0,5 g de carvão em 100 mg/L de corante e 1g de carvão em 150mg/L sob agitação a 25°C por 1h. As amostras tiveram seu pH inicial avaliado e foram submetidas a agitação por 5 minutos para total homogeneização das soluções. Após a agitação, alíquotas de 5 mL foram sendo retiradas em intervalos de 10 minutos, para análise da absorbância.

As amostras foram centrifugadas e realizadas leituras via espectrofotômetro UV-Visível marca Kasuaki modelo IL-593 para análise da concentração do corante têxtil verde brilhante na solução no comprimento de onda de 660 nm. Com os valores de absorbância do efluente não tratado e tratado com o carvão ativado produzido, foi calculado o percentual de eficiência do tratamento. Determinada a redução da cor do efluente conforme a metodologia descrita por Kammradt (2004) para efluentes têxteis que apresentam forte coloração. A metodologia é empregada quando a amostra não apresenta um valor máximo de absorbância definido, comum em efluentes da indústria têxtil onde a cor é indefinida, ocorrendo uma banda de absorbância desde 370 até 800 nm.

Posteriormente, foram realizados testes de adsorção utilizando apenas o carvão da casca alterando as massas para 0,125 e 0,250 g e concentração de corante 100 mg/L e da mesma forma testados adsorção do carvão nas massas pré-determinadas, com e sem a presença das nanopartículas de magnetita.

3.3 Efeito do pH

Para os estudos do efeito do pH foram preparadas soluções do corante verde brilhante na concentração de 100 mg/L e adicionados massas de carvão da casca da beterraba de 0,125g, 0,250g, 0,125g/0,06g nano e 0,250g/0,125g nano. Para as massas supracitadas foram ajustados os valores de pH com auxílio de soluções de ácido clorídrico 0,1M e NaOH 0,1 M em 2,4,6,8,10 e realizados os testes de adsorção da mesma forma que citado no item 3.2 desta dissertação.

Os testes foram realizados por 1h e os dados coletados para a construção das curvas de calibração para estudo da influencia do pH do meio no % de remoção do corante. Posteriormente, foi realizada a análise da influencia do pH na capacidade de adsorção.

3.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ corresponde ao ponto que o pH se mantém constante, depois do sistema ter atingido o equilíbrio. A metodologia empregada para a determinação do PCZ foi a do “experimento dos 11 pontos”, onde se usa valores de pH variando de 1,0 a 12.

Para a determinação do ponto de carga zero pesaram-se as massas de 0,125, 0,250, 0,5 e 1,0 g de CA e 0,5 e 1,0g de CB e adicionou-se 50 mL de solução aquosa de corante verde brilhante com valores de pH variando de 1,0 a 12 em béquer de 100mL, os quais foram transferidos para uma mesa agitadora (marca QUIMIS) sob agitação de 10 rpm, por 24 horas. Depois de 24 horas de equilíbrio mediu-se o pH final com o auxílio de um pHmetro de bancada (PHMETER JK-PHM-005) calibrado com soluções padrão de pH 4 e de pH 7.

Para análise foram plotados os gráficos de pH inicial versus pH final para o adsorvente sendo que o PCZ foi obtido na faixa onde se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variou (independentemente do pH inicial). Desta forma, foi feito

uma média aritmética dos valores de pH final que tendem aos mesmos valores para a determinação do PCZ.

3.5 Reuso do carvão

O estudo da reuso é uma das propriedades mais importantes para um adsorvente. Foram realizados estudos de reuso do adsorvente CA- 0,125 g em solução de corante verde brilhante na concentração de 100 mg L⁻¹. Este adsorvente foi escolhido devido à sua maior eficiência de remoção do corante verde brilhante nos estudos anteriores. O adsorvente CA-0,125 g após o cada ensaio de reuso em batelada do corante verde brilhante, foi filtrado, usando papel filtro, lavado com água deionizada e posteriormente regenerado na mesma temperatura de carbonização (o adsorvente CA, após cada ensaio de reuso, foi colocado em cadinho de porcelana e submetido à carbonização em mufla sob atmosfera inerte, por 1 h a 550 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, com fluxo de gás nitrogênio a uma vazão de 100 mL min⁻¹), para eliminar as moléculas de corante verde brilhante adsorvidas e restaurar a superfície do adsorvente.

3.6 Cinética de Adsorção

Para o estudo cinético da adsorção do corante verde brilhante os dados experimentais foram ajustados para os modelos empíricos descritos na sequência utilizando o software OriginPro 8.5.

3.7. Técnicas de caracterização dos materiais carbonosos

A caracterização dos adsorventes e das nanopartículas foi realizada através da cinética de adsorção e técnicas instrumentais de FTIR, MEV, BET, MET, DRX e análise elementar.

3.7.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR):

As amostras foram analisadas na região do infravermelho com leituras de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21, preparadas na forma sólida em pastilhas de brometo de potássio (KBr)

e os dados gerados tratados com o auxílio do software Origin Pro 8.0. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI) da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande – EQA/FURG.

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, JEOL, JSM - 6610LV, operando em 20 kV. Para a realização das análises as amostras foram depositadas em *stubs* e metalizadas com ouro utilizando o equipamento Denton Vacuum Desk V. As análises e metalização foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

3.7.3 Análise de Área Superficial (Brunauer, Emmett, Teller -BET):

As análises de Área Superficial foram realizadas no Analisador de Área Superficial Gemini VII 2390A – Micromeritics a uma temperatura de 77 K. As amostras foram tratadas termicamente a 400°C por 2 horas sob fluxo de nitrogênio. As análises foram realizadas no Centro Integrado de Análises (CIA) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

3.7.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização das NPs de Fe_3O_4 em microscópio eletrônico de transmissão foi realizada em um equipamento JEOL JEM1200 EXII operando a 120 kV. Para a realização das microscopias eletrônicas as amostras foram preparadas utilizando-se uma pequena quantidade das NPS de Fe_3O_4 , as quais foram suspensas em álcool isopropílico em tubo microcentrífuga. Posteriormente, colocou-se em banho ultrassônico para uma maior dispersão das NPs. Uma gota foi retirada dessa suspensão sendo colocada em grid de cobre coberto por carbono, a fim de evitar sua dispersão no interior da câmara de vácuo do microscópio eletrônico dada as características magnéticas das amostras.

3.7.5 DRX

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Siemens com geometria Bragg-Brentano utilizando um tubo de radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), com passo de $0,05^\circ$, em intervalos de 5 s e com a região angular $2\theta = 20 - 90^\circ$ utilizando uma fenda divergente de 1° e uma fenda de recepção de $0,15^\circ$ para as amostras de A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada através do software Crystallographica Search Match.

3.7.6 Análise elementar

Os adsorventes preparados a partir da beterraba foram caracterizados por Análise elementar, CHN, utilizando-se o equipamento Perkin Elmer, modelo PE 2400 série II.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos com embasamento na literatura, os resultados provenientes dos testes de adsorção do corante verde brilhante e as caracterizações do adsorvente produzido e do nanoadsorvente.

4.1 Rendimento

4.1.1 Resultados e discussão

Os carvões preparados da casca e da polpa da beterraba foram pesados antes e após a calcinação para determinação do rendimento. Os valores obtidos foram de 28,84 e 6,5 %, respectivamente para um total de 4 beterrabas utilizadas.

4.2 Experimentos de adsorção

Na Tabela 2 são apresentados os dados obtidos da absorvância em função do tempo de tratamento das soluções do corante verde brilhante.

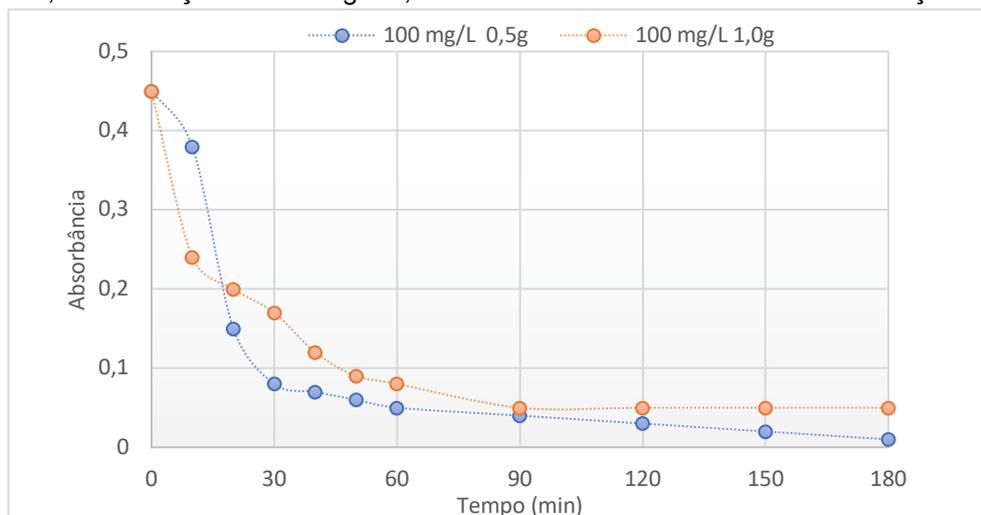
Tabela 2 - Tempo de tratamento e absorvâncias das soluções do corante têxtil verde brilhante submetidas ao processo de adsorção com o novo adsorvente de carvão ativado de casca de beterraba (CA)

Tempo de tratamento (min)	Absorvância (CA: 0,5 g /100 mgL ⁻¹)	Absorvância (CA:1,0 g /100 mgL ⁻¹)
0	0,45	0,45
10	0,38	0,24
20	0,15	0,20
30	0,08	0,17
40	0,07	0,12
50	0,06	0,09
60	0,05	0,08

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 8 e 9 são expostas as curvas obtidas da redução da concentração da solução do corante têxtil verde brilhante em função do tempo.

Figura 8 - Gráfico obtido do processo de adsorção com CA 0,5 g e 1,0 g em solução do corante têxtil verde brilhante, concentração de 100 mg L⁻¹, exibindo a análise da absorbância em função do tempo.



Fonte: Autoria própria

A partir da análise dos resultados obtidos com o estudo da adsorção do corante têxtil verde brilhante utilizando-se o carvão ativado da casca da beterraba (CA) podemos destacar a alta eficiência do carvão CA preparado neste estudo.

A partir da análise da absorbância após 20 minutos de tratamento observou-se 67 % de redução da concentração para a amostra de CA 0,5 g em soluções de corante têxtil verde de 100 mg L⁻¹ e 56% de redução da concentração para a amostra de CA 1,0 g em soluções de corante têxtil verde de 100 mg L⁻¹, após 20 minutos de tratamento.

Após o tempo de 60 minutos de tratamento observou-se 91% de redução da concentração para a amostra de CA 0,5 g em soluções de corante têxtil verde de 100 mg L⁻¹ e 89% de redução da concentração para a amostra de CA 1,0 g em soluções de corante têxtil verde de 100 mg L⁻¹.

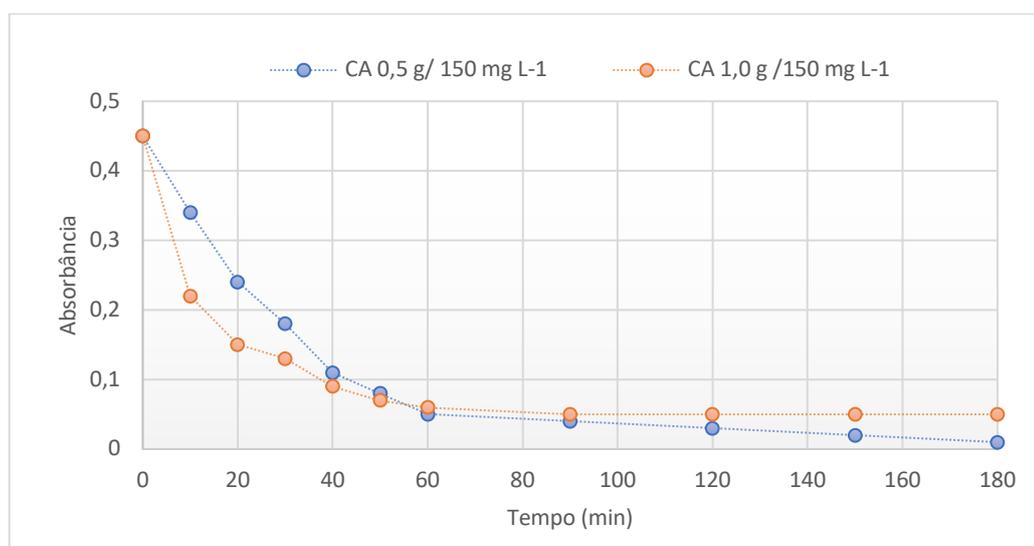
Foram realizados experimentos com o CA mantendo as massas de 0,5 g e 1,0 g de carvão alterando a concentração de solução de corante verde brilhante para 150 mg L⁻¹. Os dados obtidos estão descritos na Tabela 3 e na Figura 9.

Tabela 3 - Tempo de tratamento e absorvâncias das soluções do corante têxtil verde brilhante submetidas ao processo de adsorção com o novo adsorvente de carvão ativado de casca de beterraba (CA)

Tempo de tratamento (min)	Absorbância (CA: 0,5 g /150 mgL ⁻¹)	Absorbância (CA:1,0 g /150 mgL ⁻¹)
0	0,45	0,45
10	0,34	0,22
20	0,24	0,15
30	0,18	0,13
40	0,11	0,09
50	0,08	0,07
60	0,05	0,06

Fonte: Autoria própria

Figura 9 - Gráfico obtido do processo de adsorção com CA 0,5 e 1,0 g em solução do corante têxtil verde brilhante, concentração de 150 mg L⁻¹ exibindo a análise da absorvância em função do tempo.



Fonte: Autoria própria

Para as amostras utilizando-se soluções do corante têxtil verde em concentrações de 150 mg L⁻¹ e massas de CA de 0,5 e 1,0 g, observou-se reduções das concentrações de 47% e 67% respectivamente após 20 minutos de tratamento.

Com base nos resultados obtidos podemos concluir que menores quantidades mássicas de CA são mais eficientes no processo de adsorção do corante têxtil verde, a partir deste fato foram realizados experimentos com menores quantidades mássicas de CA para as soluções de corante têxtil verde. Nos novos experimentos realizados foram utilizados 0,250 g e 0,125g de CA para a solução de cortante têxtil verde na

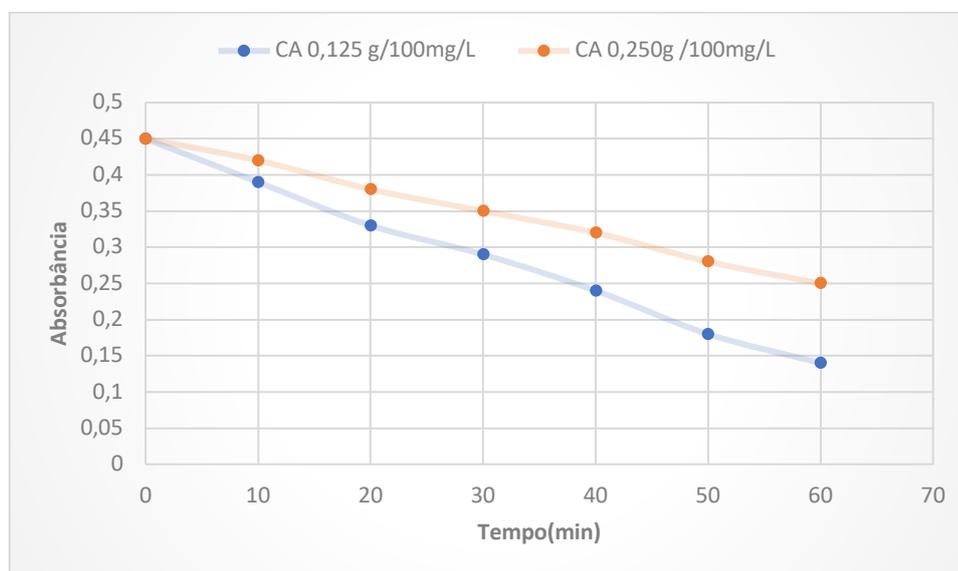
concentração de 100 mg L^{-1} [concentração que exibiu maior eficiência na redução da concentração do corante têxtil verde aproximadamente 92%]. Os dados obtidos podem ser verificados na Tabela 4 Figura 10.

Tabela 4 - Tempo de tratamento e absorvâncias das soluções do corante têxtil verde brilhante submetidas ao processo de adsorção com o novo adsorvente de carvão ativado de casca de beterraba (CA)

Tempo de tratamento (min)	Absorbância (CA: $0,125 \text{ g / } 100 \text{ mgL}^{-1}$)	Absorbância (CA: $0,250 \text{ g / } 100 \text{ mgL}^{-1}$)
0	0,45	0,45
10	0,39	0,42
20	0,33	0,38
30	0,29	0,35
40	0,24	0,32
50	0,18	0,28
60	0,14	0,25

Fonte: Autoria própria

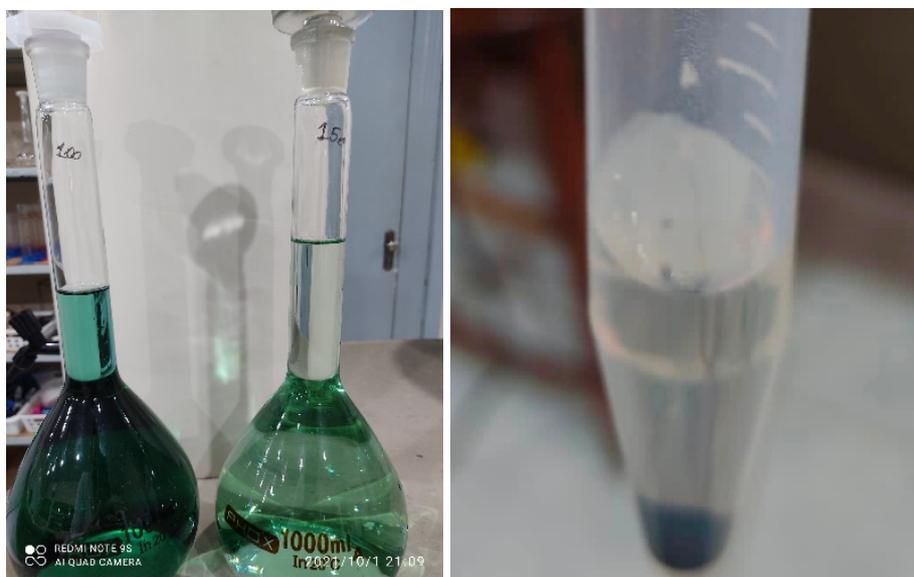
Figura 10 - Gráfico obtido do processo de adsorção com CA $0,125$ e $0,250 \text{ g}$ em solução do corante têxtil verde brilhante, concentração de 100 mg L^{-1} exibindo a análise da absorvância em função do tempo.



Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos com o estudo da adsorção do corante têxtil verde brilhante utilizando-se o carvão ativado da casca da beterraba (CA) evidenciaram a alta eficiência do carvão CA preparado neste estudo. A Figura 11 apresenta o corante verde brilhante antes e após o tratamento evidenciando a remoção de cor.

Figura 11 - a) Soluções do corante verde brilhante, nas concentrações 150 e 100 mg/L, respectivamente. b) Solução do corante verde brilhante, concentração de 150mg/L, após 60 minutos de tratamento



Fonte: Autoria própria

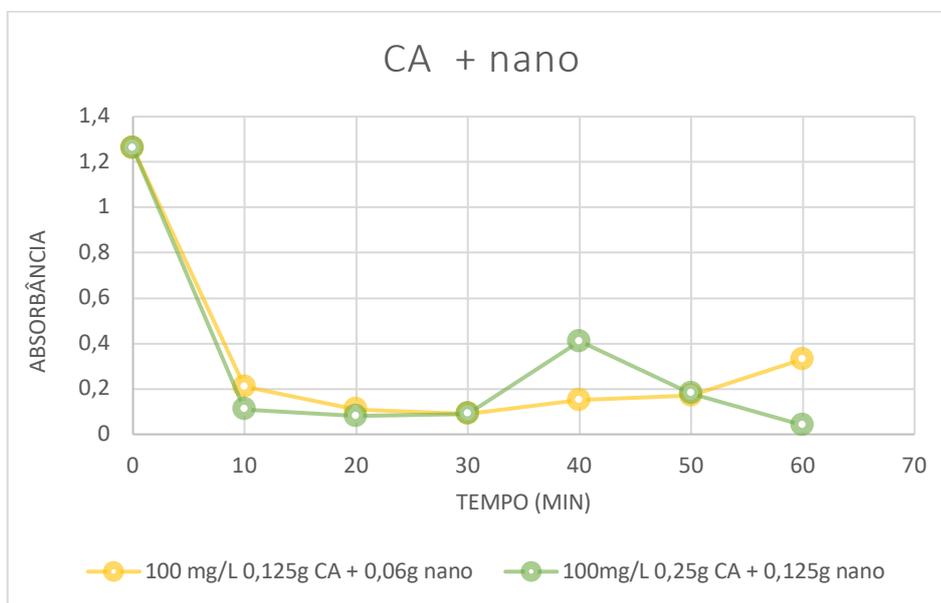
Após ser evidenciado a alta eficiência do carvão ativado da casca da beterraba através deste estudo, foram realizados testes de adsorção para o carvão suportado com as nanopartículas de magnetita. Nestes experimentos realizados foram utilizados 0,250 g e 0,125g de CA para a solução de cortante têxtil verde na concentração de 100 mg/L devido a serem as quantidades que apresentaram maior eficiência de redução de concentração do corante. As quantidades foram estabelecidas na proporção 2:1 carvão/nanopartícula.

Tabela 5 - Tempo de tratamento e absorvâncias das soluções do corante têxtil verde brilhante submetidas ao processo de adsorção com o nanoadsorvente de carvão ativado de casca de beterraba (CA)

Tempo de tratamento (min)	Absorbância	
	(CA/Fe ₃ O ₄)0,125 g / 0,06g /100 mgL ⁻¹	(CA/Fe ₃ O ₄)0,250g /0125g /100mgL ⁻¹
0	1,26	1,26
10	0,21	0,11
20	0,11	0,08
30	0,09	0,09
40	0,15	0,41
50	0,17	0,18
60	0,33	0,04

Fonte: Autoria própria

Figura 12 - Gráfico obtido do processo de adsorção com CA/Fe₃O₄ 0,125/0,06 e 0,250/0,125 g em solução do corante têxtil verde brilhante, concentração de 100 mg L⁻¹ exibindo a análise da absorbância em função do tempo.



Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos foram um percentual de remoção de corante verde brilhante de 87% evidenciando que as nanopartículas não reduzem a eficiência da adsorção. A Figura 13 demonstra a remoção de cor após o tratamento com o nanoadsorvente produzido na proporção CA/Fe₃O₄ 0,250g/0,125 g.

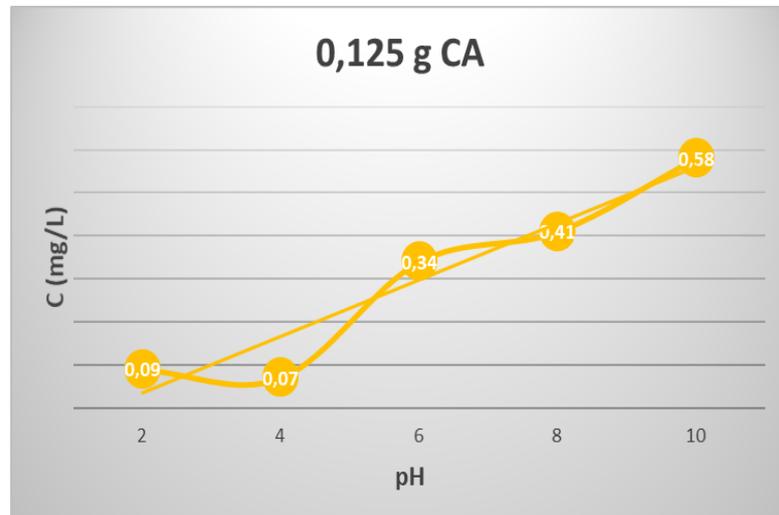
Figura 13 - Tubos de ensaio após 30 min de tratamento evidenciando a remoção de cor a partir da coloração inicial do corante verde brilhante proporção CA/Fe₃O₄ 0,250g/0,125 g.



Fonte: Autoria própria

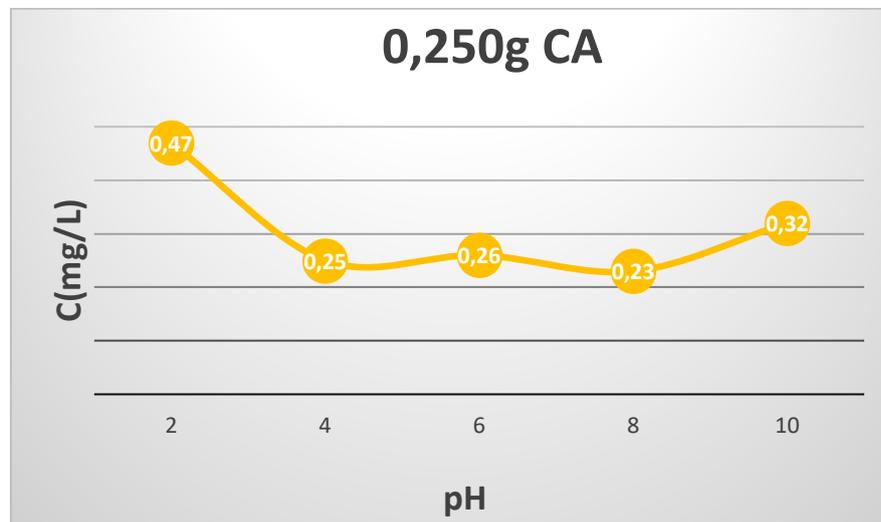
4.3 Efeito do pH

Figura 14 - Curva de calibração concentração do corante verde brilhante na adsorção em função do pH massa de carvão 0,125g



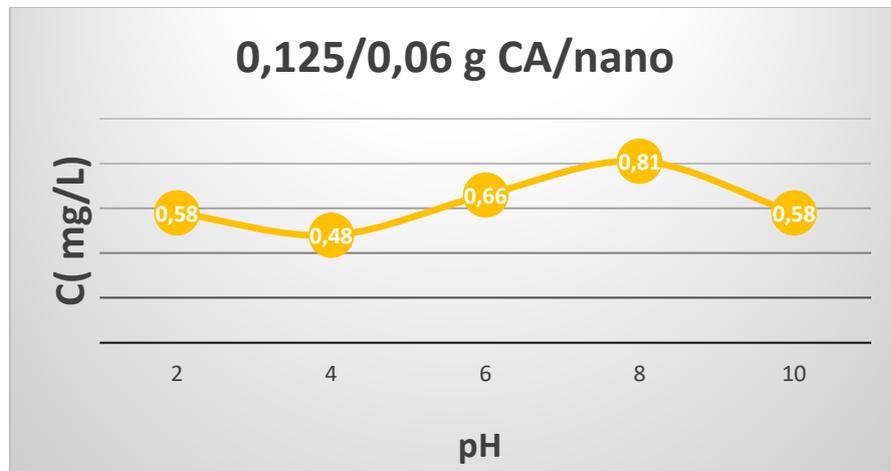
Fonte: Autoria própria

Figura 15 - Curva de calibração concentração do corante verde brilhante na adsorção em função do pH massa de carvão 0,250g



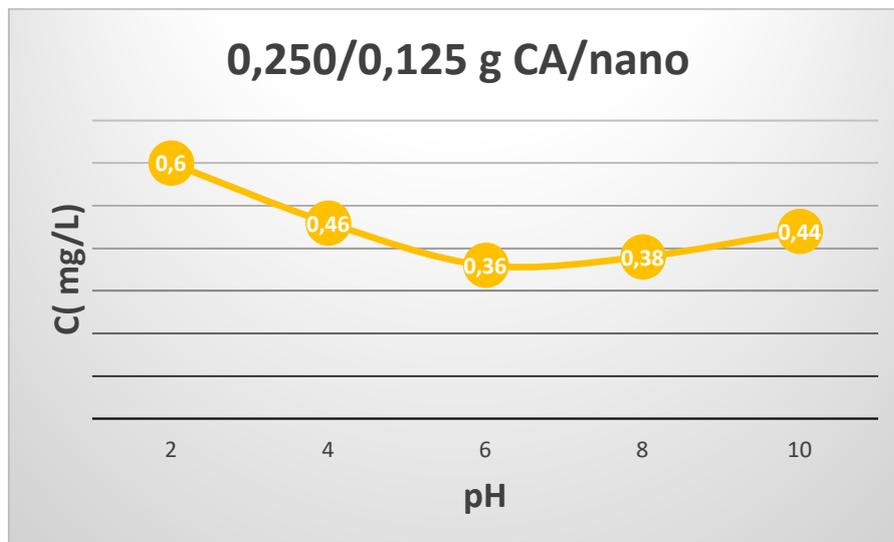
Fonte: Autoria própria

Figura 16 - Curva de calibração concentração do corante verde brilhante na adsorção em função do pH, carvão suportado de NPs



Fonte: Autoria própria

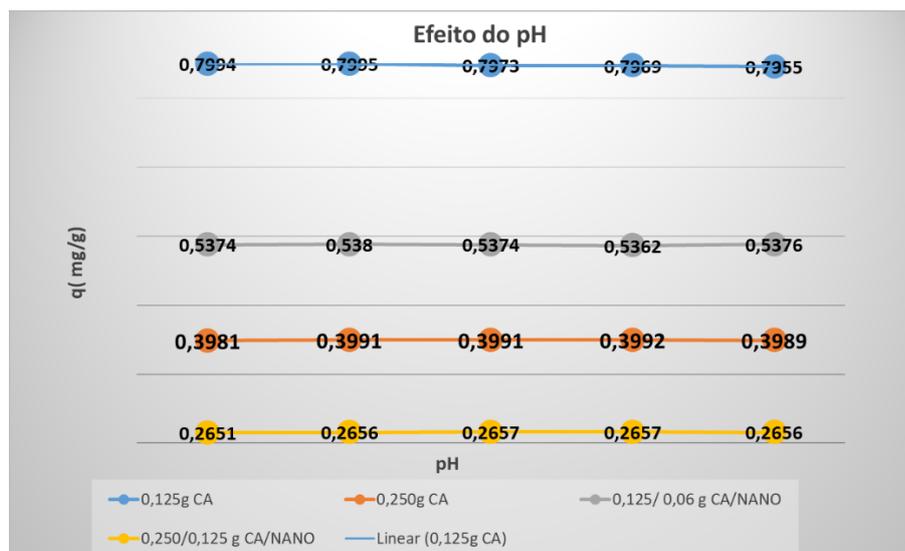
Figura 17 - Curva de calibração concentração do corante verde brilhante na adsorção em função do pH, carvão suportado de NPs



Fonte: Autoria própria

Através da análise das curvas de calibração constatou-se que para massas menores de adsorvente o pH ácido ajustado em 4 favoreceu a remoção do corante apresentando os menores valores de concentração em (mg/L). No entanto, com o aumento da massa de adsorvente as menores concentrações de corante são em pH na faixa de 6 e 8.

Figura 18 - Dados experimentais capacidade de adsorção em função do pH



Fonte: Autoria própria

Através da análise da capacidade de adsorção em função do pH observa-se que a maior quantidade de corante adsorvido ($0,7995 \text{ mg.g}^{-1}$) para a massa de $0,125 \text{ g}$ de adsorvente foi em pH 4 enquanto que a menor quantidade foi em pH 10.

Em consonância com o aumento da massa de adsorvente para $0,250 \text{ g}$ a maior quantidade de corante adsorvida foi em pH 8 e a menor em pH 2. Para os nanocompósitos ocorreu de forma semelhante onde com as menores massas $0,125/0,06 \text{ g CA/NPs}$ a maior capacidade de adsorção foi em pH 4 e a menor em 8. Não obstante, o aumento das massas para $0,250/0,125 \text{ g CA/NPs}$ teve sua maior adsorção de corante em pH na faixa de 6 e 8 e a menor em pH 2.

O pH determina a carga da superfície adsorvente e controla as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. No item 4.4 o ponto de carga zero apresenta os resultados e discussão em relação a carga da superfície adsorvente.

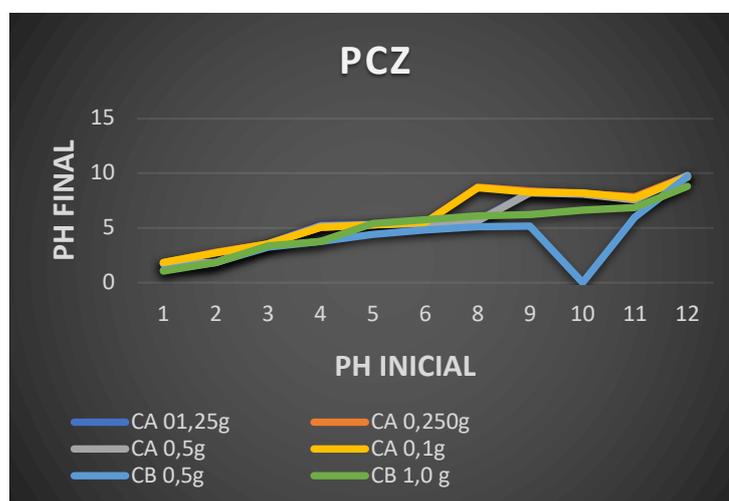
4.4 Ponto de carga zero (PCZ)

Tabela 6 - Dados experimentais determinação do PCZ

pH	pH Final					
	CA (0,125g)	CA (0,250g)	CA (0,5g)	CA (1,0 g)	CB (0,5g)	CB (1,0g)
1	1,74	1,82	1,72	1,84	1,14	1,05
2	1,86	2,77	1,87	2,7	1,87	1,82
3	3,54	3,56	3,51	3,52	3,24	3,37
4	5,21	5,04	5,19	5,06	3,79	3,79
5	5,37	5,31	5,28	5,26	4,42	5,42
6	5,42	5,54	5,39	5,51	4,81	5,75
8	5,69	8,72	5,62	8,69	5,13	6,1
9	8,27	8,36	8,19	8,28	5,17	6,22
10	8,17	8,17	8,1	8,2	5,62	6,64
11	7,6	7,86	7,58	7,74	5,97	6,84
12	9,76	9,77	9,8	9,64	9,7	8,81
Valor médio	5,69	6,04	5,35	6	4,65	5,14

Fonte: O próprio autor

Figura 19 - Determinação do ponto de carga zero do adsorvente CA com as alterações de massa



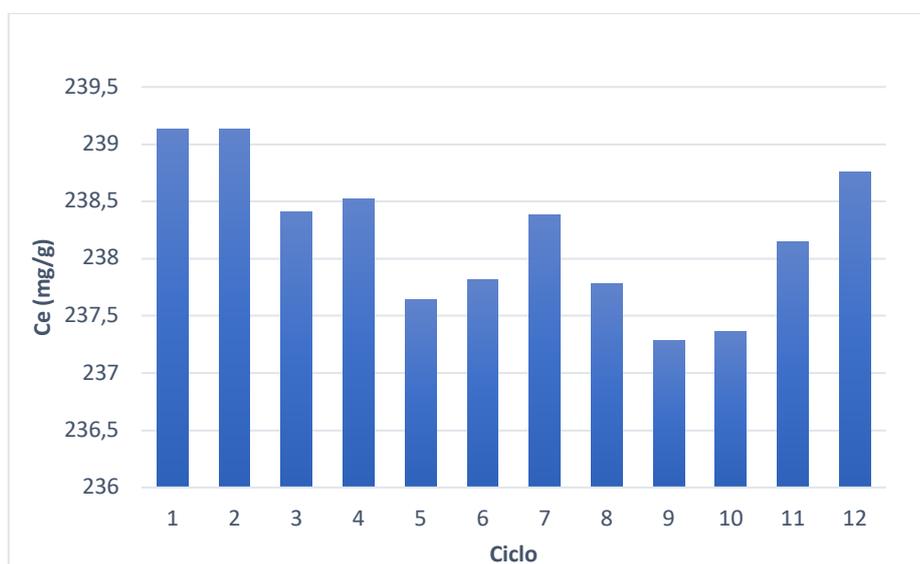
Fonte: O próprio autor

A adsorção do cátion é favorecida a um $\text{pH} > \text{PCZ}$, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida quando $\text{pH} < \text{PCZ}$. Através da análise das curvas pode-se observar que o pH do meio foi maior que o PCZ sendo favorecida a adsorção do corante catiônico verde brilhante já que nessa condição a superfície está carregada negativamente sugerindo que o mecanismo de adsorção é eletrostático.

Os resultados encontrados foram de 5,69, 6,04, 5,35, 6,00, 5,36, 4,65 e 5,14, respectivamente. Após análise e comparação dos resultados obtidos com outros trabalhos, foi possível perceber que os valores encontrados, estão de acordo com os relatados na literatura, referente a trabalhos anteriores. Deste modo podemos destacar que o método utilizado é eficiente na determinação do ponto de carga zero dos materiais adsorventes preparados neste trabalho.

4.5 Reuso do Adsorvente CA

Figura 20 - Estudo de reuso do adsorvente CA 0,125 g de adsorvente em concentração de solução de corante verde brilhante de 100 mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria

Como exposto na Figura 20, a capacidade de adsorção do adsorvente CA apresentou alta eficiência, sem perda significativa da atividade de adsorção, mesmo após doze ciclos de experimentos de adsorção, embora a capacidade de adsorção da CA flutue ligeiramente durante os ciclos. Além disso, a capacidade de adsorção da CA observada após os 12 ciclos foi de 238,76 mg g⁻¹, o que representa 99% em relação ao primeiro ciclo. Esses resultados mostraram que a CA apresentou excelentes resultados de reuso.

4.6 Teste de magnetização

As figuras abaixo ilustram os testes de magnetização realizados com as nanopartículas e com o nanoadsorvente.

É possível verificar que as nanopartículas de magnetita sintetizadas pelo método de coprecipitação são magnéticas e o material produzido com o carvão da casca da beterraba suportando as mesmas é magnético evidenciando a formação de um nanocompósito.

Figura 21 - Teste magnetização NPsFe₃O₄

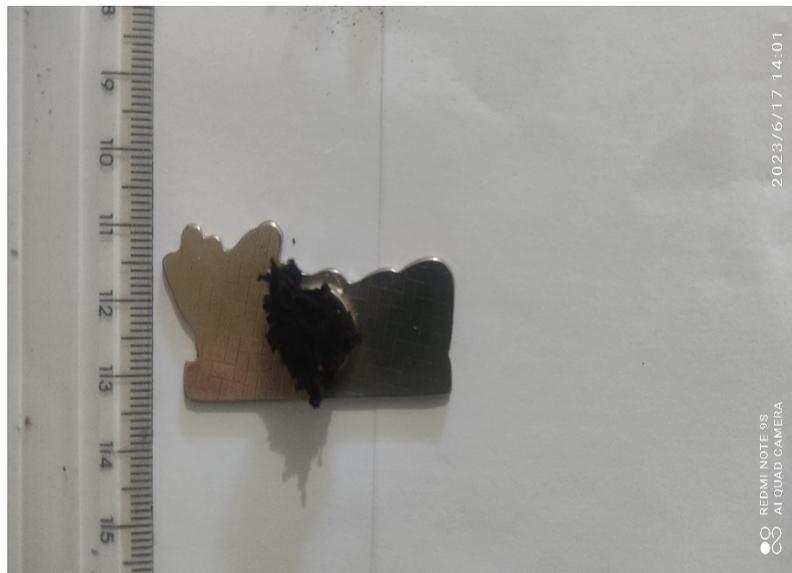


Fonte: Autoria própria

Figura 22 - Ímã e CA/Fe₃O₄

Fonte: Autoria própria

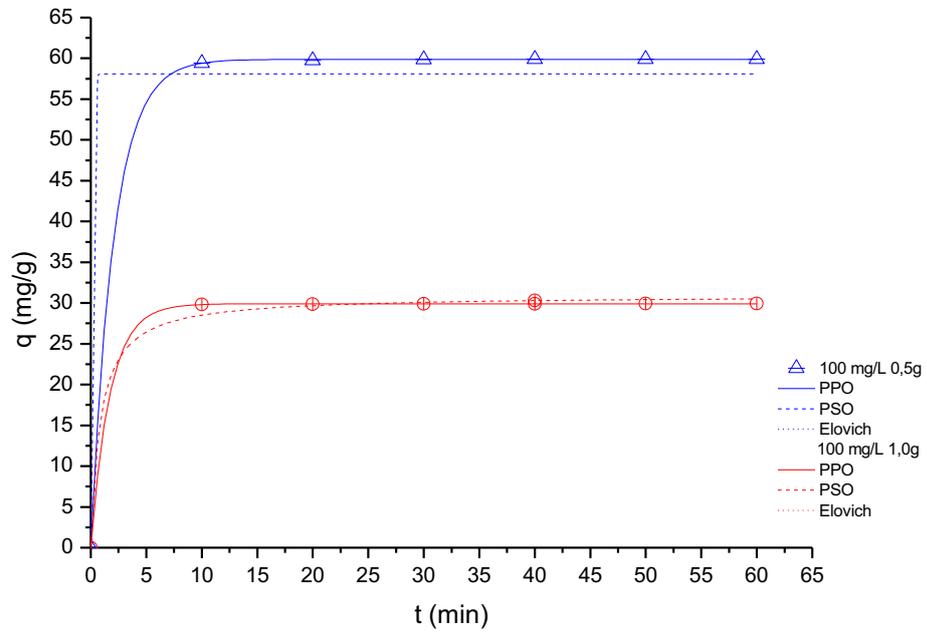
Figura 23 - Magnetização NPs



Fonte: Autoria própria

4.7 Cinética de Adsorção

Figura 24 - Cinética de adsorção verde brilhante em (A) 100 mg/L e (B) 150 mg/L de concentração e 0,5; 1,0 g de adsorvente CA



Fonte: Autoria própria

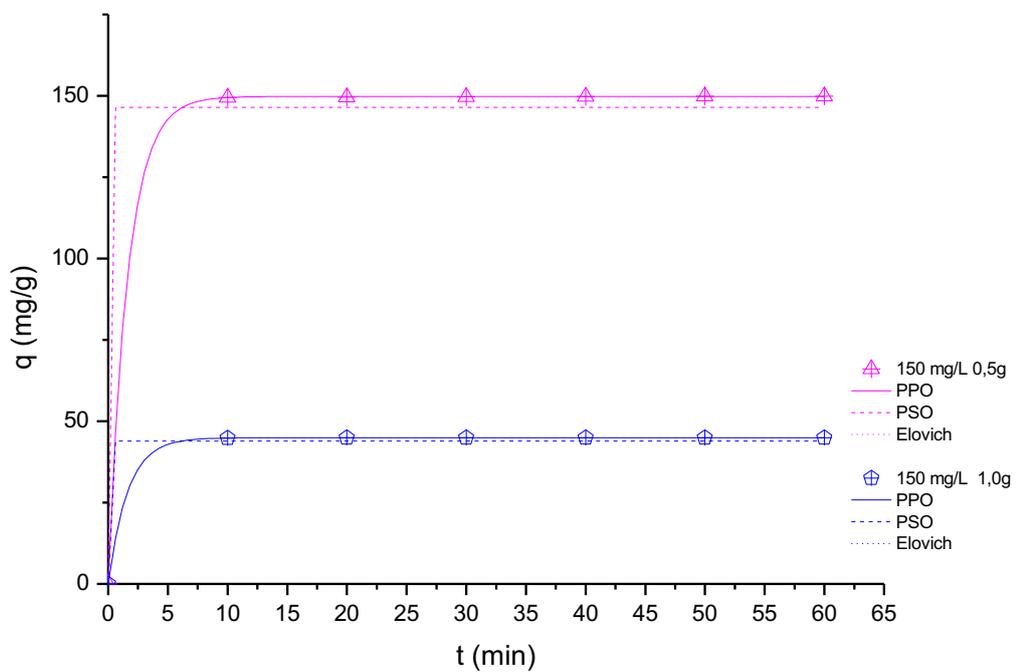
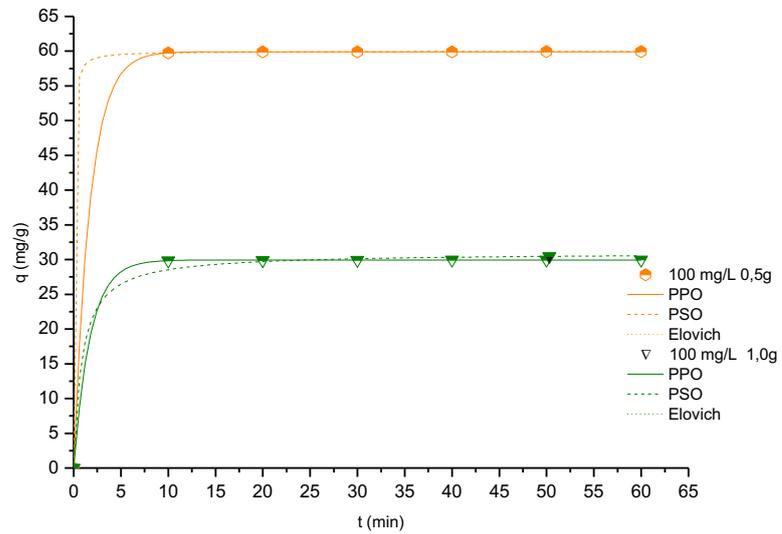
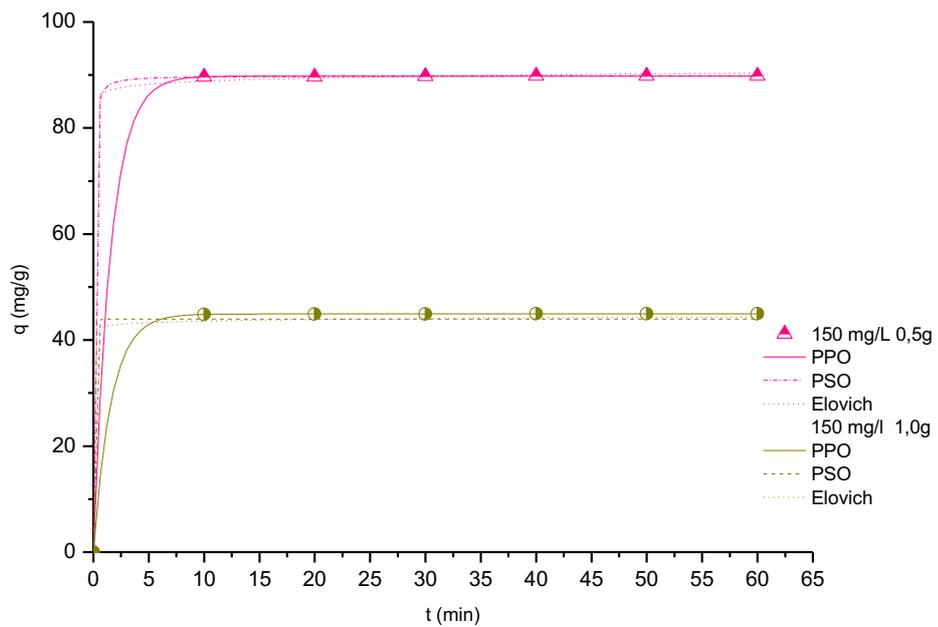


Figura 25 - Cinética de adsorção verde brilhante em (A) 100 mg/L e (B) 150 mg/L de concentração e 0,5; 1,0 g de adsorvente CB

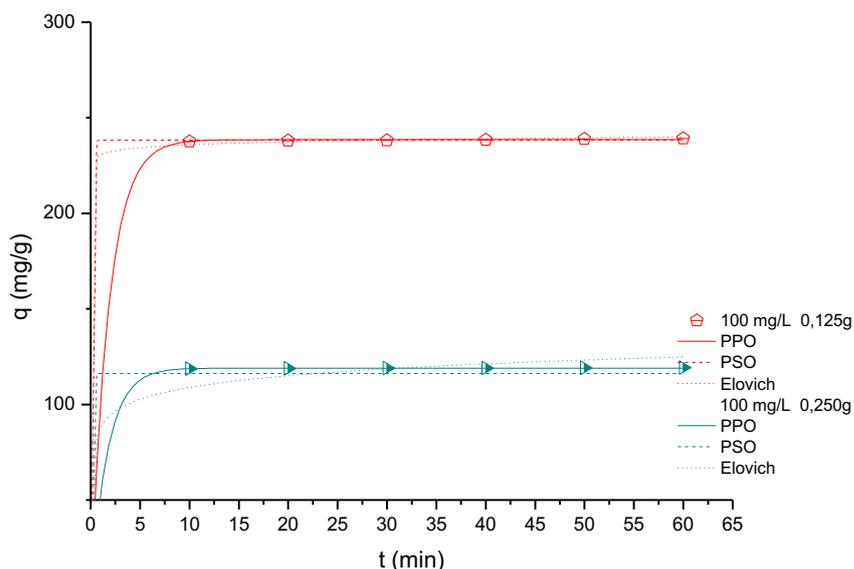


Fonte: Autoria própria



Fonte: Autoria própria

Figura 26 - Cinética de adsorção verde brilhante em concentração de 100 mg/L e 0,125g; 0,250 g de adsorvente CA



Fonte: Autoria própria

As análises dos dados, exibem o ajuste cinético dos modelos empíricos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para o processo de adsorção do corante verde brilhante utilizando os adsorventes CA e CB. Os resultados de análise combinada dos parâmetros estatísticos R^2 exibem que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou a todas as amostras analisadas. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem combina os efeitos internos e externos na mesma equação, transferência de massa, e é geralmente adequado em processos de quimiossorção (Skodras et al. 2008).

Na literatura, vários estudos cinéticos de adsorção comprovam que o modelo de pseudo-segunda ordem é adequado para a adsorção através de adsorventes de resíduos naturais.

Como mostrado, a cinética de adsorção do corante verde brilhante pelos adsorventes CA e CB atingiram o equilíbrio em um intervalo de tempo de 10 minutos. A ativação dos adsorventes CA e CB proporcionou uma melhor interação entre as moléculas do adsorbato (VB) com os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes. Foi possível observar maior capacidade de adsorção para o adsorvente CA (0,125 g) de 86,78% entre os adsorventes testados.

4.8 Efeito da concentração do corante

Tabela 7 - Capacidade de adsorção dos adsorventes CA e CB, utilizando-se soluções do corante verde brilhante, em pH 8 durante 1 h

	Adsorv.	Massa	Conc. Sol.	Área superficial	Capacidade de adsorção
			Verde/Brilhan.		
1	CA	1,0 g	100 mg/L	1527 m ² /g	29,94 mg g ⁻¹
2	CA	0,5 g	100 mg/L	1527 m ² /g	59,92 mg g ⁻¹
3	CA	0,250 g	100 mg/L	1527 m ² /g	119,92 mg g ⁻¹
4	CA	0.125 g	100 mg/L	1527 m ² /g	239,13 mg g ⁻¹
5	CA	1,0 g	150 mg/L	1527 m ² /g	44,95 mg g ⁻¹
6	CA	0,5 g	150 mg/L	1527 m ² /g	149,9 mg g ⁻¹
7	CB	1,0 g	100 mg/L	1428 m ² /g	44,95 mg g ⁻¹
8	CB	0,5 g	100 mg/L	1428 m ² /g	89,86 mg g ⁻¹
9	CB	1,0 g	150 mg/L	1428 m ² /g	44,95 mg g ⁻¹
10	CB	0,5 g	150 mg/L	1428 m ² /g	89,86 mg g ⁻¹

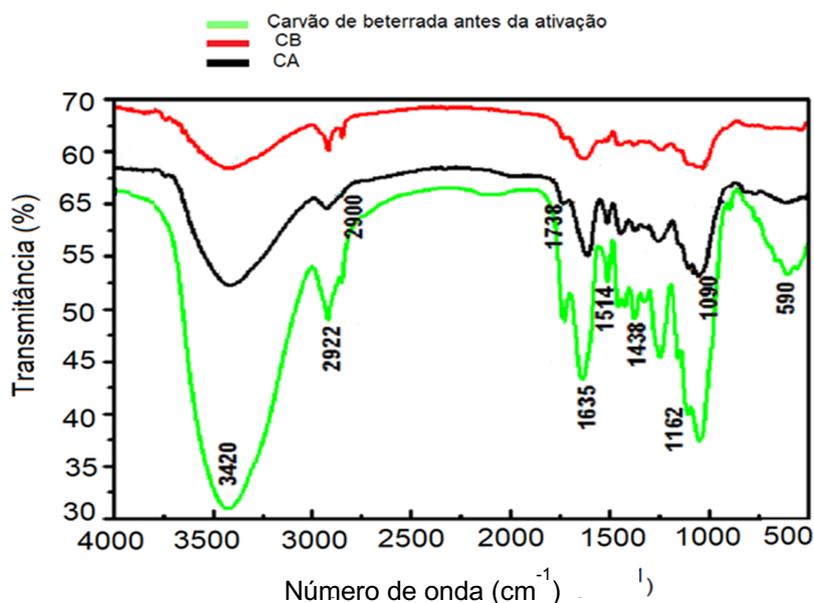
O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores de $R^2 \geq 0,99$. Além disso, a porcentagem de remoção de corante para os três sistemas com diferentes concentrações iniciais de corante foi superior a 79%, indicando que a matriz adsorvente é uma fonte promissora em processos adsorptivos. A Figura 25 mostra o comportamento da concentração da massa de corante adsorvido em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de corante utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Observou-se que as reações de adsorção ocorreram rapidamente nos primeiros 20 min para todas as concentrações, e as curvas tenderam a se estabilizar em torno de 10 min de reação. Além disso, observou-se que quanto maior o valor de concentração utilizado no experimento, mais rápida ocorreu a migração das moléculas de corante para a superfície do adsorvente.

4.9 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR):

No espectro obtido das amostras de carvões provenientes de beterrada, é possível observar na região de 3400 cm⁻¹ o alongamento de grupos hidroxílicos em interação com o tipo de ligação de hidrogênio, cuja estrutura corresponde à presença residual de pectina, celulose, hemicelulose e lignina (Figura 21). A intensidade de

banda de 3420 cm^{-1} na amostra pode ser observada devido à presença desses compostos, principalmente lignina e celulose, de uma forma intacta, diminuindo sua intensidade nos espectros devido ao tratamento térmico. A banda na região de 2922 cm^{-1} é atribuída a C-H de alcanos.

Figura 27 - Espectros obtidos por FTIR das amostras de carvões provenientes de beterraba antes da ativação e após ativação com ZnCl_2 : CA (casca da beterraba), CB (polpa da beterraba)



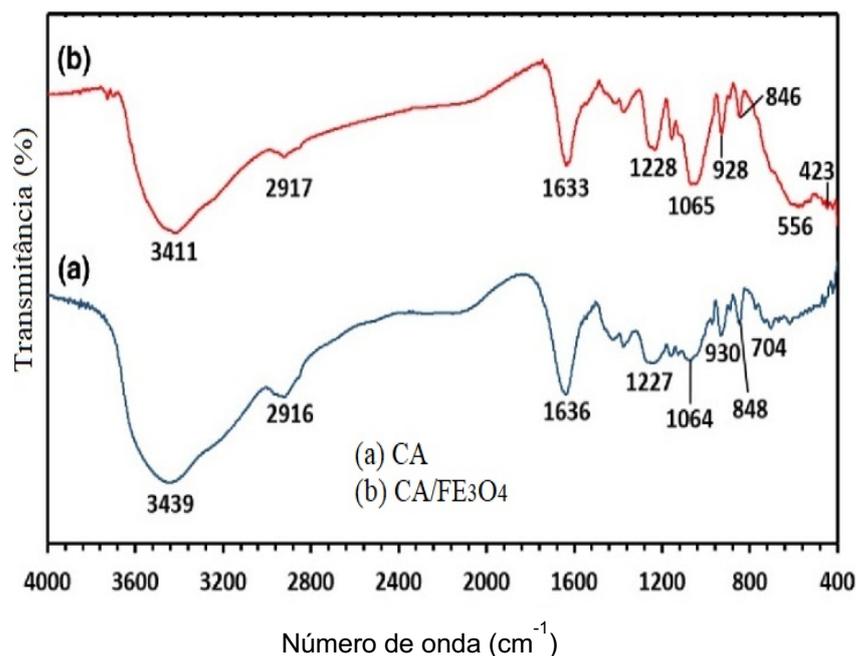
Fonte: autoria própria

A banda na região de 1728 cm^{-1} é relativa à presença do grupamento $\text{C}=\text{O}$, o qual é removido com o aquecimento térmico. A presença de N, S e especialmente o teor de O de amostras de carvão ativado tendem a diminuir drasticamente com o tratamento térmico da amostra causando uma diminuição da funcionalidade na matriz principal. O grande pico localizado entre 3100 e 3600 cm^{-1} pertence a grupos fenólicos de OH e a intensidade deste pico diminui com a formação do carvão ativado. Esta é outra evidência de perda de funcionalidade em amostras de carvão ativado.

A banda na região de 1438 cm^{-1} indica a presença de estrutura carboxilato ligado a quelato. A banda na região de 1090 cm^{-1} é atribuída a trechos de títulos glicólicos ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) presentes em celulose e hemicelulose; e a banda na região de 1600 cm^{-1} (1635 cm^{-1}) representa porções típicas de compostos aromáticos, mais especificamente o alongamento conjugado de $\text{C}=\text{O}$ em anéis aromáticos, possivelmente devido a presença de resíduos de ácidos carboxílicos. Observa-se também a presença de uma banda característica em 1162 cm^{-1} associada à flexão O-H, possivelmente originado por compostos alcoólicos ou fenólicos.

As bandas localizadas entre 900 e 1200 cm^{-1} , representam o teor de cinzas na estrutura e o teor de cinzas das amostras do carvão ativado é muito baixo, estas bandas também podem ser atribuídas ao alongamento no plano do anel sacarídeo e a deformação em C-H. Isso mostra que esses picos podem pertencer a grupos fenólicos e alcoólicos além de cinzas. Além da diminuição da funcionalidade, a diminuição dos picos e a altura do pico com o aumento da temperatura indica que isso pode ser causado pelo conteúdo mineral da amostra.

Figura 28 - Análise de FTIR das nanopartículas de Fe_3O_4



Fonte: Autoria própria

De acordo com a literatura o Fe_3O_4 apresenta modos vibracionais em 215, 329, 393, 516, 597 e 672 cm^{-1} . Em relação a evolução estrutural de partículas de óxido de ferro, Zhang et al, [Xin Zhang, Yongan Niu, Xiangdong Meng, Yao Li, Jiupeng Zhao, CrystEngComm, 2013, 15, 8166] mostraram que partículas de Fe_3O_4 apresentam modos vibracionais estreitos em torno de 580 cm^{-1} .

Algumas bandas podem ser observadas na região de alta frequência dos espectros (Figura 40), uma próxima a 3400 cm^{-1} referente ao estiramento OH e outra banda em torno de 1634 cm^{-1} referente a deformação angular de moléculas de água (OHO) presente na superfície de ambas amostras de maghemita. Os estiramentos em 1380 cm^{-1} indicam a presença de defeito ou transformação da região da magnetita para a hematita. Na região de baixa frequência foram observadas algumas bandas

em torno de 586 cm^{-1} , referente a deformação Fe-O em sítios octaédricos (Oh) e tetraédricos (Td).

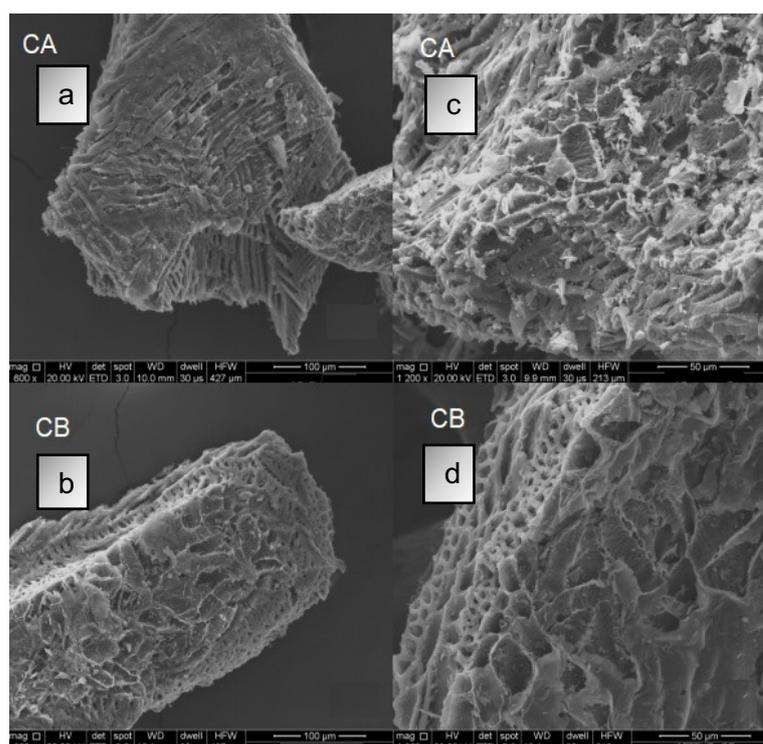
As alterações que podem ser observadas em deslocamentos para números de onda menores e maiores são indícios de ocorrência de interações intermoleculares entre a matriz pura de CA e as nanopartículas.

4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Resultados e discussão

A análise morfológica dos adsorventes sintetizados a partir da beterraba foi conduzida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), como mostrado em Figura 30. A Figura 30 mostra que as superfícies adsorventes são heterogêneas com diferentes formas, tamanhos e aspectos. A morfologia heterogênea é característica de materiais lignocelulósicos, formando um arranjo irregular com regiões lisas e ásperas, que podem ser observadas na figura em questão (30). Este fato está em consonância com o trabalho de Lonappan et al. (2016), o qual relata que a alta porosidade dos resíduos de biomassa tende a intensificar o processo de separação de adsorção.

Figura 29 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de carvão da casca (CA) e da polpa (CB) da beterraba.



Fonte: Autoria própria

Comparando Figura 30 a) com Figura 30 c), pode-se ver que o tratamento térmico causa o aparecimento de uma região com menos rugosidade e menos fibras presentes. A micrografia exposta na Figura 30 c) apresenta uma superfície grandes cavidades devido ao tratamento químico com $ZnCl_2$. Na Figura 30 d), pode-se ver que a combinação de tratamentos térmicos e químicos aplicados no adsorvente promoveram a formação de uma superfície com grânulos e fraturas. Isso está relacionado com a hidrólise da celulose, lignina, e hemicelulose presente no material (Ogeda e Petri 2010).

4.11 Análise de Área Superficial (*Brunauer, Emmett, Teller -BET*)

Resultados e discussão

Tabela 8 - Análise da área superficial por BET das amostras de carvões provenientes da polpa e da casca da beterraba: CA (casca da beterraba), CB (polpa da beterraba) e contendo nanopartículas de óxido de ferro CA/Fe₃O₄ NPS.

<i>Entrada</i>	<i>Amostra</i>	<i>Fe₃O₄ NPS</i>	<i>S_{BET}</i>	<i>Volume do poro (cm³/g)</i>	<i>Tamanho do poro (nm)</i>
1	CA	-	512 m ² /g	0,27	1,29
2	CB	-	431 m ² /g	0,25	1,26
1	CA/ativado ZnCl ₂	-	1527 m ² /g	1,02	2,67
2	CB/ativado ZnCl ₂	-	1428 m ² /g	1,04	2,55
3	CA/ativado ZnCl ₂ /Fe ₃ O ₄ NPS	10 mg	914 m ² /g	0,94	2,52

Fonte: Autoria própria

A Tabela 8 apresenta os resultados de caracterização textural para as amostras de adsorventes preparadas a partir de beterraba. As amostras de carvão carbonizadas a 550 °C, antes da ativação exibiram áreas de 512 m²/g e 431 m²/g para CA e CB, respectivamente. Após o processo de ativação com ZnCl₂ as amostras de casca (CA) e polpa de beterraba (CB) carbonizadas a 550 °C, exibiram com o aquecimento a eliminação de materiais mais voláteis presentes na biomassa, gerando com isto um aumento da área específica total do carvão (1527 m² g⁻¹ e 1428 m²/g, respectivamente. É possível observar através dos resultados obtidos (Tabela 7) que o processo de ativação química proporcionou, de maneira geral, um significativo aumento da área específica dos materiais.

O adsorvente proveniente da casca da beterraba (CA) com ZnCl₂ obtido pela carbonização do material a 550 °C apresentou a maior área específica dentre as amostras analisadas (1527 m² g⁻¹). A amostra carbonizada a partir da polpa da beterraba (CB) a 550 °C também apresentou um elevado valor de área específica (1428 m² g⁻¹). O adsorvente preparado a partir da casca de beterraba (CA) suportando nanopartículas de óxido de ferro (Fe₂O₃) exibiu aumento da área superficial, mas inferiores aqueles sem a presença de nanopartículas (914 m² g⁻¹), este fato está relacionado as nanopartículas se alojarem nos poros disponíveis no carvão ativado.

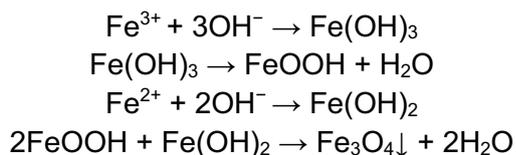
Em relação ao tamanho dos poros CA,CB são materiais microporosos e após ativação mesoporosos por apresentarem diâmetro $\Phi > 2$ nm. Vale ressaltar que o nanocompósito é mesoporoso o que facilita a adsorção de moléculas maiores como as presentes na estrutura dos corantes têxteis.

4.12 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Resultados e discussão

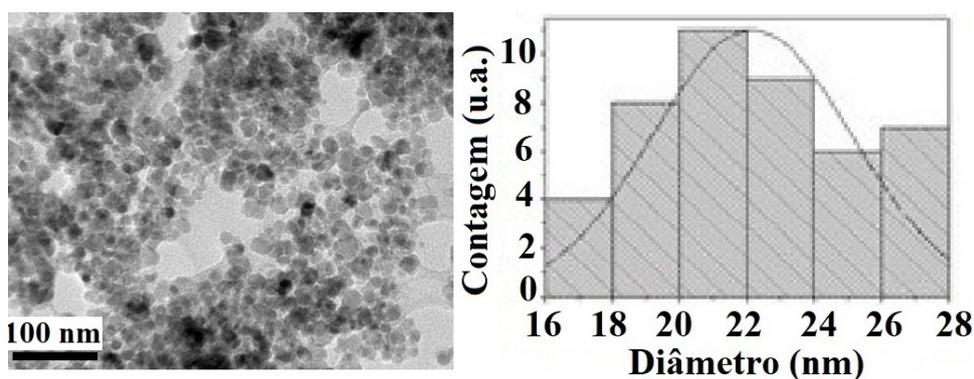
As nanopartículas de óxido de ferro foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na análise foram determinados o diâmetro médio, a distribuição de tamanho e a morfologia das nanopartículas de Fe₃O₄. As NPs exibiram um diâmetro médio de 22±0,4 nm, com distribuição monomodal e forma esférica. Durante a formação das nanopartículas de Fe₃O₄, a partir da mistura dos precursores de FeCl₂ e FeCl₃, a precipitação das nanopartículas ocorre posteriormente a adição do hidróxido de amônio.

De acordo com a literatura os compostos $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ são formados em $\text{pH} > 8$ devido a hidroxilação dos íons ferroso e férrico em condições anaeróbias. Inicialmente a formação das partículas de Fe_3O_4 foi observada pela formação de um pó preto, com propriedades magnéticas. A solução foi submetida a ação de um ímã, de maneira que o fluido coloidal magnético precipitasse e posteriormente pudesse ser separado do sobrenadante.



Esta reação ocorre rapidamente e apresenta alto rendimento. As partículas de magnetita (Fe_3O_4) são observadas quase que instantaneamente após adição de NH_4OH nos precursores de ferro. Para evitar a formação de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é importante que o meio reacional esteja livre de oxigênio, evitando que os cátions divalentes de Fe^{+2} se oxidem na superfície, passando a cátions trivalentes, Fe^{+3} , portanto a reação de síntese foi realizada em atmosfera de N_2 . É importante considerar que de acordo com trabalhos anteriormente descritos na literatura, pode-se esperar que em temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ as partículas de Fe_3O_4 são convertidas a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e que a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ são convertidas a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que é a forma mais estável.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de transmissão obtida das nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) e histograma de distribuição de diâmetro



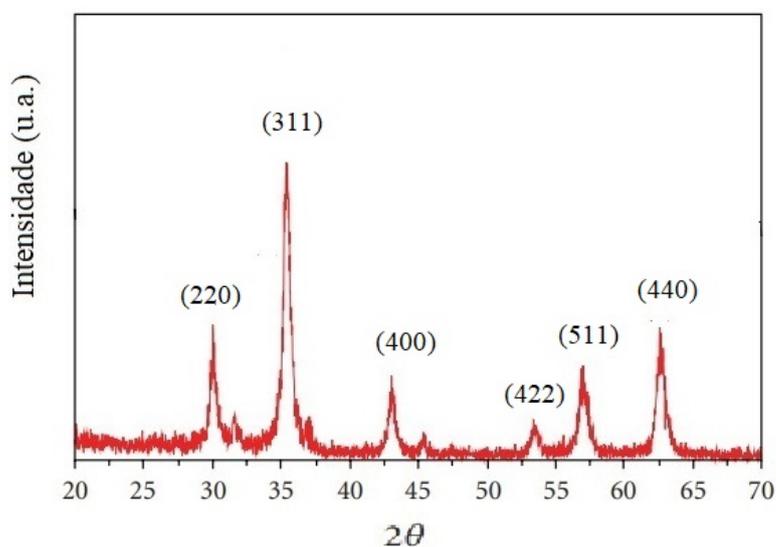
Fonte: Autoria própria

4.13 Difração de Raios x (DRX)

Resultados e discussão

Na Figura 39 é exibido o difratograma de raios X da amostra de Fe_3O_4 , preparada a 500 °C. A análise da amostra exhibe o padrão cristalográfico característico da fase do óxido de ferro magnetita, Fe_3O_4 , ou maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os principais picos identificados foram (220), (311), (400), (422), (511), (440) que correspondem à fase de magnetita.

Figura 31 - Difratograma de raios X das nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4)



Fonte: Autoria própria

Durante a síntese, a magnetita em pó pode ser oxidada a maghemita por simples contato com o ar atmosférico. Estudos na literatura mostram que cristais muito pequenos de magnetita que são pretos, com o passar de vários anos, são convertidos para maghemita com tons mais marrons, mesmo em temperatura ambiente [R. M.Cornel, U. Schwertmann, The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions and Uses, VCH: Weinheim, Germany, 1996.]. Quando as amostras são aquecidas a temperaturas superiores 350-500°C, a transformação prossegue para hematita. Estudos também mostram que o ligante/estabilizante deve ser levado em consideração no estudo das propriedades que afetam a transformação de fase sólido-sólido, uma vez que estas espécies se ligam a superfície das partículas afetando sua energia superficial e, portanto, as reações de superfície.

4.14 Análise Elementar (EDX)

Resultados e discussão

Os carvões ativados preparados a partir de beterraba foram caracterizados através da análise elementar de CHN. A Tabela 6 exibe os resultados obtidos na análise elementar das amostras de carvões de beterraba. Os níveis semelhantes obtidos para C, H e N das amostras carbonizadas era esperado devido às semelhanças na metodologia de síntese aplicada.

Tabela 9 - Análise elementar dos adsoventes

<i>Adsorvente</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>
CA	82,6	2,5	3,7
CB	84,5	2,7	2,9
CA/Fe ₃ O ₄ NPS	83,4	2,6	2,8

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar o elevado percentual de carbono apresentado pelo carvão desenvolvido característica que influencia na qualidade do material. Pois, o teor de carbono de fixo auxilia no processo de desenvolvimento de poros. Vale ressaltar que em relação a outras biomassas o percentual de carbono para a biomassa de beterraba dobra o teor de carbono fixo apresentado pela literatura.

Teixeira (2020), apresenta em sua pesquisa as seguintes Biomassas e seus respectivos percentuais de carbono.

Tabela 10 - Teor de carbono fixo em diferentes biomassas

Tipo de Biomassa	C(%)
Pinho	49,29
Eucalipto	49,00
Casca de arroz	40,96
Bagaço de cana	44,80
Casca de coco	48,23
Sabugo de milho	46,28
Ramas de algodão	47,05

Fonte: Adaptado de Teixeira (2020)

5.APLICAÇÃO DO ADSORVENTE

Foi realizada a coleta de efluente têxtil de uma indústria no qual apresenta a seguinte composição:

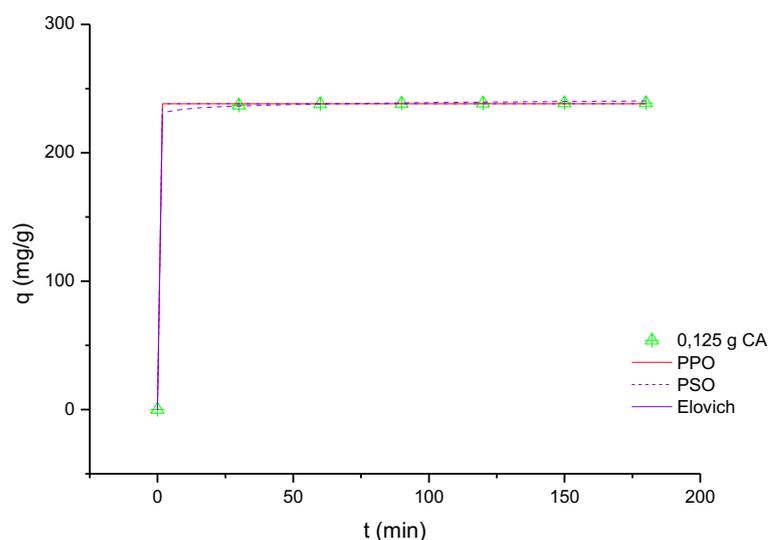
Tabela 11 - Propriedades físico-químicas do efluente

<i>pH</i>	6,0
Condutividade	3,84 S/cm
DQO após remoção	237 mg/L
Coloração	Lilás
Componentes do efluente	Corantes que não se fixaram as fibras
% Remoção de cor do efluente	73

Fonte: Autoria própria

Foram realizados testes de adsorção com o efluente coletado nas mesmas condições do corante verde brilhante agitação constante a 25°C, por 1h e após realizado leituras de absorvância no espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 660nm, após determinada a cinética de adsorção nos modelos pseudo-primeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich conforme demonstrado a seguir:

Figura 32 - Curvas cinética da adsorção de efluente têxtil máquina de lavar em CA.



Fonte: Autoria própria

6. CONCLUSÕES

Os adsorventes provenientes de agrosíduos apresentam diversas vantagens, dentre elas reaproveitamento de materiais que são contribuintes em volume de resíduos no meio ambiental, baixo custo, facilidade de obtenção. Em consonância, a presença de magnetita (Fe_3O_4) eleva a estabilidade química, apresenta mínima toxicidade e excelente capacidade de reciclagem do adsorvente na remoção do corante têxtil.

Neste trabalho, observou-se através dos resultados obtidos nos estudos de adsorção e caracterizações do carvão ativado da casca da beterraba (CA) suportado com nanopartículas de magnetita que, o carvão ativado produzido apresentou alta eficiência na remoção/degradação do corante verde brilhante na concentração de 100mg/L utilizando massas pequenas de carvão e os dados melhor se ajustaram ao modelo isoterma de Langmuir sendo, o processo ocorre em monocamada.

Verificou-se também que ao suportar as nanopartículas de magnetita não houve redução da eficiência do processo de adsorção. Analisando as micrografias do carvão foi possível verificar que as superfícies adsorventes são heterogêneas com diferentes formas, tamanhos e aspectos. A morfologia heterogênea é característica de materiais lignocelulósicos, formando um arranjo irregular com regiões lisas e ásperas.

Já em relação as caracterizações do carvão da casca de beterraba com e sem nanopartículas, amostras de carvão carbonizadas antes da ativação exibiram áreas superficiais menores do que após o processo de ativação com ZnCl_2 . Este fato pode ser justificado em virtude de no aquecimento ocorrer a eliminação de materiais mais voláteis presentes na biomassa, gerando com isto um aumento da área específica total do carvão. O adsorvente proveniente da casca da beterraba (CA) com ZnCl_2 obtido pela carbonização do material a 550 °C apresentou a maior área específica dentre as amostras analisadas ($1527 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Quanto ao adsorvente preparado a partir da casca de beterraba (CA) suportando nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) exibiu aumento da área superficial, mas inferiores aqueles sem a presença de nanopartículas. Os adsorventes preparados a partir da casca da beterraba apresentaram alta eficiência na remoção do corante verde brilhante na concentração de 100mg/L. Quanto ao tamanho dos poros os carvões da casca e da polpa são

microporosos enquanto que o nanocompósito é mesoporoso o que facilita a adsorção de moléculas maiores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Daniela Alexandra Torrão de et al. Remoção de poluentes de águas residuais usando resíduos da indústria alimentar. 2017. Tese de Doutorado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

ADEBAYO, M. A.; JAURIS, A. I.; LIMA, E. C.; MACHADO, F. F. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Porto Alegre, pelotas: Springer, 2015. 126 p.

ADSORPTION SCIENCE & TECHNOLOGY, BRENTWOOD, v. 17, n. 4, p. 269-282, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.8913201000040002300011&lng=en>. Acesso em: 2 set. 2013.

ALFREDO, Ana Priscila C.; GONÇALVES, Gilberto C.; LOBO, Viviane S.; MONTANHER, Silvana F.. Adsorption of Methylene Blue in Potato Peel Using Batch and Fixed-bed Column Systems. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 7, n. 6, p. 1909-1920, 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150112>.

ALVES, I. (2013) Caracterização de grânulos de reator UASB empregado no processamento de vinhaça. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos. São Paulo.

ANTUNES, Evelyn Cristine Evangelista da Silva; PEREIRA, Jéssyca Emanuella Saraiva; FERREIRA, Ruan Landolfo da Silva; MEDEIROS, Maria de Fátima Dantas de; BARROS NETO, Eduardo Lins. REMOÇÃO DE CORANTE TEXTIL UTILIZANDO A CASCA DO ABACAXI COMO ADSORVENTE NATURAL. **Holos**, [S.L.], v. 3, p. 81-97, 23 set. 2018. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2018.5334>.

AOAC INTERNATIONAL. Official Methods of Analysis. 16^a ed., 3^a rev. Gaitherburg: Published by AOAC International, 1997. v.2, cap. 32, p.1-43.

ARCANJO, G. S. *et al.* Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. *Journal of*

ATKINS, P; P, J. **Atkins Físico-Química**: atkins físico-química. 7. ed. Oxford: Ltc, 2002. P. 298.

BAVARESCO, Juliane B.; BANDEIRA, Marina; RAOTA, Camila S.; CRESPO, Janaina S.; GIOVANELA, Marcelo. Síntese verde de nanopartículas de prata a partir do extrato de folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Scientia Cum Industria**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 39-45, 3 ago. 2020. Universidade Caixias do Sul. <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v8iss1p39>.

BERGMANN, K.; O'KONSKY, C. T. A Spectroscopy study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry*. v. 67, p. 2169-2177, 1963.

BRAGA, B. et al. *Introdução à Engenharia Ambiental: o Desafio do Desenvolvimento Sustentável*. Prentice Hall. 2ª edição. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. **Resoluções do CONAMA**. 2. ed. Brasília, 2012. 1127 p.

BRUM, Sarah Silva; BIANCHI, Maria Lucia; SILVA, Vanésia Liane da; GONÇALVES, Maraísa; GUERREIRO, Mário César; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO CAFÉ. *Química Nova*, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 24 jul. 2008. Semanal.

BUGIERECK, A. M. *et al.* ADSORÇÃO DE CORANTE CATIONICO POR CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE BANANA. **Cobeq2014: Cobeq2014**. Florianópolis, p. 1-8. 22 out. 2014.

BUHANI, BUHANI & RINAWATI, RINAWATI & SUHARSO, SUHARSO & YULIASARI, DEWA & YUWONO, SURIPTO. (2017). Removal of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) ions from aqueous solution using *Tetraselmis* sp. biomass modified with silica coated magnetite nanoparticles. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. 80. 203-213. 10.5004/dwt.2017.20932.

BUHANI, Buhani; RINAWATI, Rinawati; SUHARSO, Suharso; YULIASARI, Dewa Putu; YUWONO, SURIPTO Dwi. Removal of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) ions from aqueous solution using *Tetraselmis* sp. biomass modified with silica coated magnetite nanoparticles. **Desalination And Water Treatment**, [S.L.], v. 80, p. 203-213, 2017. Desalination Publications. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2017.20932>.

CALVETE, Tatiana. **Casca de pinhão -In natura e carvão ativo -Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

Campos, n. F; muniz, b. L; silva, g. S; duarte, m. M. M. B; napoleão, d. C; "adsorção mono e bicomponente dos corantes azul reativo bf-5g e remazol vermelho rb 133%: estudo cinético e de equilíbrio", p. 504-507 In: . São paulo: blucher, 2018. Issn 2359-1757, doi 10.5151/cobeq2018-pt.0142.

CANELO, Utilização de bagaço de uva na remoção da cor em soluções aquosas, Dissertação de Mestrado da Universidade da Beira Interior, (2009). *Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005.

CARVALHO, Z.M. (2013) Aproveitamento do resíduo sólido demamona proveniente da cadeia produtiva do biodiesel como adsorvente alternativo. Dissertação (Pós-graduação) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CHAO Y, ZHENGYU J, XUEMING X (2012) Inclusion complex of astaxanthin with hydroxypropyl- β -cyclodextrin: UV, FTIR, ¹H NMR and molecular modeling studies. Carbohydr Polym 89:492–496.

COSTA, A. P. D. Aproveitamento de resíduos de cenoura e beterraba da indústria de minimamente processados para elaboração de ingredientes funcionais. 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Alimentos, ICTA, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

CRUZ, Jean Castro da. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS APLICADOS NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**. 2018. 84 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2018.

DACERA, D.; BABEL, S.; PARKPIAN, P. (2009). Potential for land application of contaminated sewage sludge treated with fermented liquid from pineapple wastes. Journal of hazardous materials, 167(1), p.866---872.

DALLAGO, Rogério Marcos; SMANIOTTO, Alessandra. RESÍDUOS SÓLIDOS DE CURTUMES COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO. **Química Nova**: Química nova, Minas Gerais, v. 28, n. 3, p. 433-437, 4 fev. 2005.

DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L.; FENNEMA, Owen R. (Ed.). Fennema's food chemistry. CRC press, 2007.

DE FARIAS, Jean Lucas Ribeiro et al. Transformação de cascas de beterraba em farinha: características físico-químicas e bioativas. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 10, p. 81129-81135, 2020.

DEDAVID, B.A. Microscopia eletrônica de varredura. EDIPUCRS, 2007.

DEMIRAL, Hakan; GÜNDÜZOĞLU, Gül. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. Bioresource technology, v. 101, n. 6, p. 1675-1680, 2010.

DENGH, H. et al. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chemical Engineering Journal, v. 172, p. 326-334. 2011.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A. D.; Eng. Sanit. Ambient. 11, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/dye>. Wastewater Using Sugar Cane Dust as an Adsorbent.

DIAZ, A. B.; BLANDINO, A.; CARO, I. Value added products from fermentation of sugars derived from agro-food residues. Trends in Food Science and Technology, v. 71, p. 52–64, 2018

FAO. Desperdício de alimentos tem consequências no clima, na água, na terra e na biodiversidade. Disponível em: <http://www.fao.org.br/daccatb.asp>. Acesso em: 31 de maio de 2017.

FAO. Desperdício de alimentos tem consequências no clima, na água, na terra e na biodiversidade. Disponível em: <http://www.fao.org.br/daccatb.asp>. Acesso em: 29 de Maio de 2022.

FERREIRA, L.C.; XAVIER, A.C.R.; SANTOS, J.; WARTHA, E.R.S.A.; PAGANI, A.A.C. Estudo de Diferentes Metodologias para Quantificação de Betalaína de Beterraba. In: Congresso Internacional de Atividade Física, Nutrição e Saúde, 3, 2017, São Cristóvão. Anais... São Cristóvão: UFS, 2017, p. 14-19.

FONSECA, A. C. C. Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

GERCEL, A. OZCAN, A.S. OZCAN, H.F. Gercel, Preparation of activated Y. Onal, A.C. Basar, S.C. Ozdemir, S. Erdogan, Textural development of sugarbeet bagasse activated with ZnCl₂, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 138–143.

GOKHALE, S. V.; LELE, S. S. Betalain content and antioxidant activity of beta vulgaris: effect of hot air convective drying and storage. Journal of Food Processing and Preservation, v. 38, p. 585–590, 2012.

GONÇALVES, M. et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. Revista Ciência Agrotécnica.v31, n5.p.1386-1391, set/out.2007.

HAYASHI, J.; KAZEHAYA, A.; MUROYAMA, K; WATKINSON, A. P. Preparation of Activated Carbon from Lignina by Chemical activation. Carbon. v. 38, p.1873-1878.2000.

HEYLMANN, Kelly Kathleen Almeida. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêsego no tratamento de efluente têxtil. 2015. 74f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

HODA, N; BAYRAM, E; AYRANCI, E. Kinetic and Equilibrium Studies on the Removal of Acid Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Cloth. Journal of Hazardous Materials, 137, 344-351, 2006.

HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001, 112 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a11v27n5.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2013.

KALLEL, F. et al. Interactive effect of garlic straw on the sorption and desorption of Direct Red 80 from aqueous solution. Process Safety and Environmental Protection, v. 102, p. 30–43, 2016.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, v. 4, p. 22–26, 2012.

KAVALCOVÁ, P., et al. "The content of total polyphenols and antioxidant activity in red beetroot." *Industrial Crops and Products* (2015): 390-396.

KURT-KIZILDOĞAN, Aslihan et al. Improved production of poly (3-hydroxybutyrate) by extremely halophilic archaeon *Haloarcula* sp. TG1 by utilization of rCKT3eng-treated sugar beet pulp. *Biomass Conversion and Biorefinery*, p. 1-11, 2021.

LAPHAM, D. P.; LAPHAM, J. L. Gas adsorption on commercial magnesium stearate: Effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 530, n. 1–2, p. 364–376, 2017.

LEDENT, J. F., DUVEILLER, E., CLAIKENS, H., SEUTIN, B., & BOMBEEK, A. (1993). Thermal properties of maize ears and sugar beet roots. *European Journal of Agronomy*, 2(2), 99–104. doi:10.1016/s1161-0301(14)80139-1

LEITE, Marcos Antonio Florentino de Oliveira. **ELABORAÇÃO DE CARVÃO MAGNÉTICO PARA REMOÇÃO DE BISFENOL A EM ÁGUAS CONTAMINADAS**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia, Universidade de Brasília, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LETTERMAN, R.D. (Org.). (1999) *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 5. ed. Estados Unidos: McGraw-Hill. 1163 p.

LI Z et al. Preparation of magnetic separable CoFe₂O₄/PAC composite and the adsorption of bisphenol A from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society* 2014;18:208–213.

LONAPPAN L, ROUISSI T, DAS RK, BRAR SK, RAMIREZ AA, VERMA M, SURAMPALLI RY, VALERO RJ (2016) Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Manag* 49:537–544.

MACHADO, F., BERGMANN, C., FERNANDES, T., LIMA, E., ROYER, B., CALVETE, T., FAGAN, S. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2011 (192), 1122–1131.

MARCHETTO, A. M. P. et al. Avaliação das partes desperdiçadas de alimentos no setor de hortifruti visando seu reaproveitamento. *Revista Simbio-Logias*, v. 1, n. 2, p. 1–14, 2008.

Marinho, G., Rodrigues, K. y Peixoto, F. CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO. *HOLOS*. 2013;5():98-106.[fecha de Consulta 1 de Julio de 2022]. ISSN: 1518-1634. Disponible em: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481548607009>

MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. (2010) Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 384-388.

MARTINS, S. C. Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa. 2005. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Agronomia – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005

MARZO, C. et al. Valorization of agro-industrial wastes to produce hydrolytic enzymes by fungal solid-state fermentation. *Waste Management and Research*, v. 37, n. 2, p. 149–156, 2019.

MASEL, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. John Wiley & Sons. 804 p. New York, 1996.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from watewaters. Florida: CRC Press, 1996. 186.

MENDES, R.C.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R.T. (2015) Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. *Revista Materia*, v. 20, n. 4, p. 898-908.

MIGUEL, Maria Graça. Betalains in some species of the Amaranthaceae family: A review. *Antioxidants*, v. 7, n. 4, p. 53, 2018.

MOHAN D et al. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal* 2011; 172: 1111–1125.

MOREIRA, Danna Rodrigues. Development of Natural Adsorbents for Effluent Treatment of Galvanoplasty. Porto Alegre. 2010. Project of Masters in Materials Engineering and Technology. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

MURUGAN, K. et al. Current state-of-the-art of food processing by-products. In: CHANDRASEKARAN, M. (Ed.). Valorization of Food Processing By-products. Boca Raton, Florida: CRC Press. p. 35–62. 2013

NASCIMENTO, R. F; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. Q; FORTALEZA, G. S. C. R. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258 p.

NEMET, Yara Karla de Salles; RAMBO, Magale Karine Diel; NEMET, Fábio Eduardo; GREGÓRIO, Stéfanie Rhoden. OBTENÇÃO DE BIOCÁRVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSA DE BARU (*Dipteryx alata* Vog) E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES. **Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 130-136, 17 mar. 2021. Universidade Federal do Tocantins. <http://dx.doi.org/10.20873/uftv8-9984>.

OGEDA TL, Petri DFS (2010) Biomass enzymatic hydrolysis. *Quim Nova* 33(7):1549–1558.

PAESE, Lucas T. et al. Predicting phase equilibrium of aqueous sugar solutions and industrial juices using COSMO-SAC. *Journal of Food Engineering*, v. 274, p. 109836, 2020.

PAVIA, D.L. et al., *Introdução à Espectroscopia*, Ed. Cengage Learning, 2010.

PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: uma revisão. **Holos**: Holos, Rio Grande do Norte, v. 5, p. 98-106, jan. 2013.

PERINI, B. L; DREWS, J. L; CUNHA, S. K; KROHL, D. R; SELLIN, N. Adsorção de Corantes de Efluente Têxtil por Resíduos da Bananicultura. Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Goiânia, 2012.

PETKEVIČIUS, Saulius et al. The effect of inulin and sugar beet fibre on *Oesophagostomum dentatum* infection in pigs. *Parasitology*, v. 127, n. 1, p. 61-68, 2003.

PRATRES, R.A. (2005) Verde malaquita como fotossensibilizador em terapia fotodinâmica: Ação bactericida sobre *actinobacillus actinomycetemcomitans* – um estudo in-vitro. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

QUEIROZ, M. T. A., QUEIROZ, C. A., ALVIM, L. B., SABARÁ, M. G., LEÃO, M. M. D., & AMORIM, C. C. (2019). Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. *Gestão & Produção*, 26(1), e1149. <https://doi.org/10.1590/0104-530X1149-19>.

QUEIROZ, M. T. A; LIMA, L. R. P; ALVIM, L. B; LEÃO, M. M. D; AMORIM, C. C. Gestão de Resíduos na Indústria Têxtil e sua Relação com a Qualidade da Água: Estudo de Caso. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, Florianópolis, v. 8, n. 15, p. 114-135, 2016.

SILVERSTEIN, et al., John Wiley & Sons, 2005, 512 pp., hard cover.

RIBEIRO, F.W.P.; OLIVEIRA, S.N.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A.N.; MASCARO L.H.; MATOS, R.; SOUZA, E.C.P.; LANZA, M.R.V.(2013) Eletrodegradação de ponceau 2R utilizando anodos dimensionalmente estáveis e Ti/Pt. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 85-90.

ROCHA, O. R. S. *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*. v. 35. p. 1369-1374. 2006.S0021979704010537. Acesso em: 27 out. 2013.

SAFIUR RAHMAN, M.; WHALEN, M.; GAGNON, G. A.; *Chem. Eng. J.* 2013, 234, 149. SANTOS, Emília Maria Alves; NASCIMENTO, Antônia Tatiana Pinheiro do; PAULINO, Thiago Romário Soares; BARROSO, Bruno César Salgado; AGUIAR, Cynara Reis. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria

têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 285-292, 21 nov. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016148154>.

SCHALCHLI, H. et al. Production of ligninolytic enzymes and some diffusible antifungal compounds by white-rot fungi using potato solid wastes as the sole nutrient source. *International Journal of Laboratory Hematology*, v. 38, n. 1, p. 42–49, 2016.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>>. Acesso em: 23 fev. 2021.

SERWICKA, E. M. Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses. *Catalysis Today*, v. 56, n. 4, p. 335–346, 2000.

SILVA, Ariane Torquato da. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2005. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SILVA, M. F; PINEDA, E. A. G; Bergamasco, R. Applications of Nanostructures Iron Oxides as Adsorbents and Photocatalysts for Wastewater Pollutant Removal. **Química Nova**, [S.L.], p. 393-398, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140311>.

SILVA, R. et al. Do isolamento à síntese da convolutamidina A. *Química Nova*, v. 31, p. 924–929, 2008.

SOUZA, P. D. J. et al. Análise sensorial e nutricional de torta salgada elaborada através do aproveitamento alternativo de talos e cascas de hortaliças. *Alimentos e Nutrição Araraquara*, v. 18, n. 1, p. 55–60, 2008.

ŠUTKA, A.; LAGZDINA, S.; JUHNEVICA, I.; JAKOVLEVS, D.; MAIOROV, M.; *Ceram. Int.* 2014, 40, 11437.

TIVELLI, S. W. et al. Beterraba: do plantio à comercialização. *Boletim Técnico IAC*, v. 210, p. 51, 2011.

TOMA, H. et al. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Química Nova*, v. 35, p. 1434-1446, 2016.

TOMASELLA, Richard Clayton; OLIVEIRA, Edson Gomes de; ANGELIS, Dejanira de Franceschi de; GARCIA, Marcelo Loureiro. Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção de chumbo e toxicidade de um efluente industrial. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 251-258, jun. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522015020000125291>.

TSAI WT et al. Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168:269–275.

VOLP, Ana Carolina Pinheiro; RENHE, Isis Rodrigues Toledo; STRINGUETA, Paulo Cesar. Pigmentos naturais bioativos. Alimentos e Nutrição Araraquara, v. 20, n. 1, p. 157-166, 2009.

WEBER, W. J. Physicochemical processes for water quality control. New York: John Wiley & Sons, 1972.

WORCH, E; Adsorption Technology in Water Tratamento - Fundamentals, Processes and modeling; Walter de Gruyter GmbH & Co.KG;Berlim 2012.

KOLPAKOVA, V. V. et al. Modification of biodegradable polymeric compositions by wastes of food production. Achievements of Science and Technology in Agro-Industrial Complex, 2016.