

Adsorção do corante verde de malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho como adsorvente

Adsorption of malachite green dye using banana peel and corncob as adsorbent

Gustavo Fernandes Teixeira*¹; Júlia Galvani Ferrari*²; Letícia Motta Ruy*³; Renata Soares Trindade*⁴; Victória de Oliveira Carmello*⁵; Sandra Cristina Dantas⁶

*Aluno do curso de graduação em Engenharia Química; Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil. ¹Email: gustavo_azaz@hotmail.com;

²Email: julia_galvaniferrari@hotmail.com; ³E-mail: leticiamotta@icloud.com;

⁴E-mail: renata_soares62@hotmail.com; ⁵Email: vic_carmello@hotmail.com

⁶Professora do curso de graduação em Engenharia Química; Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil. Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-4775-040X>
Email: sandra.dantas@uftm.edu.br

RESUMO: O Brasil é responsável por 3% da produção mundial de indústrias têxteis, segundo a ABIT. E grande parte dos corantes utilizados são descartados de maneira incorreta, causando poluição dos corpos hídricos receptores, além de serem altamente tóxicos aos seres humanos e, por esse motivo, precisam ser retirados, visto que não são retirados por processos de tratamento comuns. O objetivo do presente trabalho foi comparar a adsorção do corante verde malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho, com tratamentos *in natura*, em ácido e em base, observando os diferentes comportamentos e rendimentos de cada um. O equilíbrio de adsorção do corante foi atingido depois de 45 min para a casca de banana, e entre 60 e 80 min para o sabugo de milho, para todos os tratamentos. O melhor modelo cinético encontrado foi o de pseudo segunda ordem para ambas as biomassas em todos os tratamentos, sendo que a maior remoção com casca de banana como adsorvente foi com o tratamento alcalino com solução inicial de 5 mg/L. Já para o sabugo de milho, a melhor remoção foi com tratamento ácido com solução inicial de 100 mg/L. As eficiências encontradas foram de 99,0968% para a casca de banana e de 90,8581% para o sabugo de milho. O modelo das isotermas que melhor se ajustou foi o de Freundlich, exceto para a casca de banana com tratamento em água, que o melhor modelo foi o de Tóth, além disso, todas tiveram tendências lineares, exceto para a casca de banana com tratamento em água, que apresentou comportamento favorável.

Palavras-chave: adsorção, casca de banana, isotermas de adsorção, sabugo de milho, verde malaquita.

ABSTRACT: Brazil is responsible for 3% of the global production of textile industries, according to ABIT. Most amount of the used dyes are not corrected discarded, causing pollution in the reception waters, beside that, they are highly toxic to human beings, and for that reason, they need to be taken away from water before its usage, because they are not treated by the common treatments. The main purpose of this project was compare the adsorption of green malachite using banana peel and corn cob, treated with water, acid and basis, observing the different behavior and efficiency between them. The adsorption equilibrium were target after 45 minutes for the banana and between 60 and 80 minutes to the corn cob, for all the treatments. The best kinect found was pseudo second order to both biomasses with all treatments. The biggest removal to banana peel was with basic treatment and initial solution 5 mg/L. And to corn cob was with acid treatment and initial solution 100 mg/L. The efficiencies found were 99.0968% and 90.8581% to banana peel and corn cob respectively. The isotherm model that best fitted to the data was Freundlich, except to banana peel with water treatment, that the best model was Tóth, and all of them had linear tendency, except banana peel, with water treatment, that presented favorable behavior.

Keywords: adsorption, adsorption isotherms, banana peel, corn cob, green malachite.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o 5º maior produtor de têxtil, com 3% da produção mundial segundo a Associação Brasileira das Indústrias Têxteis (ABIT). E esta ainda deve crescer para 3,5% em 2019 (IEMI, 2018). E juntamente com a produção, existe também um acúmulo de resíduos muito grande e o tratamento correto destes resíduos se faz muito importante na atualidade.

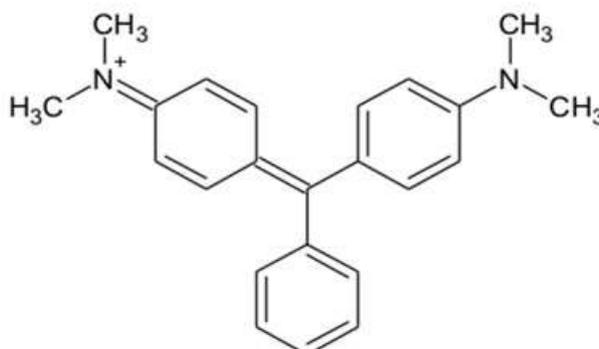
Os resíduos das indústrias têxteis são altamente tóxicos ao meio ambiente, principalmente aos corpos hídricos receptores, devido à grande quantidade de compostos orgânicos presentes no mesmo (ALMEIDA et al., 2019). Os corantes são responsáveis por grande parte dessa poluição, visto que possuem difícil degradação através dos processos de tratamento comuns. Os corantes impedem a passagem de luz no corpo hídrico, dificultando a fotossíntese e a permanência dos seres vivos no meio, podendo também causar danos à saúde humana que possui contato com o mesmo.

Diversos métodos tem sido estudados na remoção dos corantes das águas residuais das indústrias têxteis, dentre eles fotodegradação, métodos oxidativos avançados, adsorção, filtração por membranas, entre outros. A adsorção tem se mostrado uma das mais eficientes entre elas (ELMOUBARKI et al., 2016) por apresentar vantagens como baixo custo, alta eficiência e simplicidade com relação aos demais e, hoje, com os avanços tecnológicos, a previsão é que cada vez mais indústrias utilizem a metodologia nas indústrias para o tratamento de seus efluentes (MORELLI, 2015).

A adsorção pode ser realizada com diversos tipos de biomassa como meio adsorvente, denominados de bioadsorventes. Os adsorventes são materiais porosos, que devido a esse motivo, são capazes de adsorver o corante (CASTRO et al., 2018). O carvão ativado é o mais utilizado entre eles, devido a alta porosidade e elevada área superficial, porém possui custo elevado (SILVEIRA, 2013). Por essa razão, a busca de novas biomassas tem se mostrado de grande importância, além disso, é possível utilizar outros resíduos como meio adsorvente, diminuindo a poluição de outros corpos, temos como exemplo bagaço de cana, casca de coco, de banana, etc.

O verde malaquita é um corante da categoria dos básicos, possui alta solubilidade em água e cor verde azulada, que varia de acordo com o pH da solução, e possui a estrutura química mostrada na **Figura 1**. Além dos problemas causados pelos corantes, o verde malaquita ainda possui alta toxicidade, podendo causar problemas como alergias, irritações na pele por exemplo.

Figura 1. Estrutura química do corante verde malaquita



Fonte: Ahmad e Kumar, 2010.

Além disso, o verde malaquita é eficiente no tratamento de parasitas e infecções por fungos e bactérias em peixes, pois após ser absorvido pelo organismo, em quantidades ideais, se reduz a leuco verde malaquita e se deposita no tecido adiposo dos peixes (BILANDZIC et al., 2012). Devido ao seu baixo custo, vem sendo utilizado ilegalmente. E retirá-lo dos corpos hídricos antes da utilização humana se faz de grande importância, uma vez que as toxinas podem ser transmitidas pelos animais contaminados também.

Sabendo da necessidade de retirar o corante verde malaquita das águas residuais das indústrias têxteis, o presente trabalho visa avaliar a eficiência da remoção do corante utilizando casca de banana e sabugo de milho como meios adsorventes, com processo em batelada. Além disso, visa também investigar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio do processo de adsorção, com o objetivo de possibilitar seu uso no tratamento de efluentes industriais com corantes.

REFERENCIAL TEÓRICO

Corante Verde de Malaquita

O corante verde de malaquita conhecido também como aniline ou verde de anilina é um triarilmetano.

Essa substância pode ser utilizada como corante, antisséptico para tratamento de infecções em peixes e ainda em laboratórios de química analítica. Ademais, devido ao seu custo consideravelmente baixo, ela é utilizada no meio de aquacultura ainda que já tenha sido considerada potencialmente tóxica ao ser humano sendo apontada como formadora de tumores no fígado.

Adsorção

A adsorção é um processo de separação no qual ocorre a transferência de componentes de uma fase líquida (adsorvato) para a superfície de um sólido (adsorvente), devido ao fato de as moléculas do soluto ficarem espontaneamente aderidas à superfície do sólido ao se aproximarem dos sítios ativos do adsorvente (LAVICH, 2003).

Existem dois tipos de adsorção: fisissorção e quimissorção. Na primeira, a adsorção ocorre por meio das interações físicas através das forças de Van der Waals sendo caracterizada como um processo reversível já que não há alteração molecular, enquanto na segunda ocorre por meio de ligações químicas e, portanto, trata-se de um processo irreversível.

Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção é fundamental no tratamento de efluentes em batelada, visto que permite determinar a velocidade com que a separação ocorre e o tempo em que o equilíbrio é atingido. Entretanto, esta velocidade depende de alguns fatores como peso molecular, solubilidade e natureza do adsorvato; estrutura dos poros e natureza do adsorvente; e também do pH, temperatura e concentração da solução (SCHIMMEL, 2008).

Além disso, a cinética de adsorção pode ser influenciada por alguns fatores como: a concentração inicial de adsorbato em solução, o valor de pH da solução, massa do adsorvente, tamanho das partículas, velocidade de agitação, temperatura do meio entre

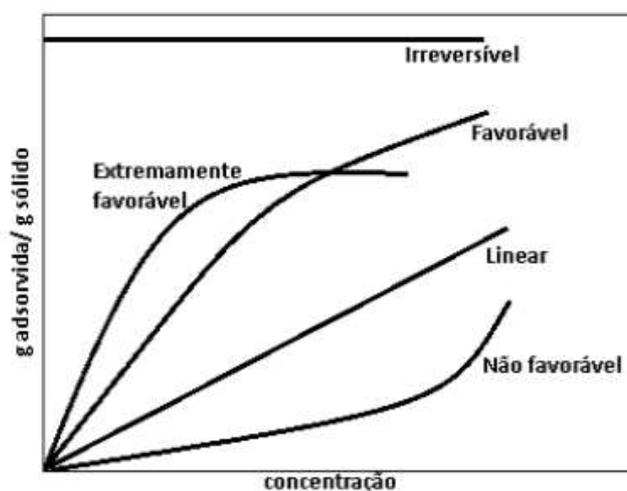
outros. A fim de se obter a cinética de adsorção utiliza-se modelos matemáticos empíricos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, e o de difusão intrapartícula.

Isotermas de Adsorção

A relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura é determinada como isoterma de adsorção. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidade de massa e a do adsorvido no sólido como massa adsorvida/unidade de massa do adsorvente (MASEL, 1996).

A maneira de como as curvas das isotermas são apresentadas está intimamente ligada ao modelo empregado na análise da adsorção. A **Figura 2** apresenta os diferentes tipos de isoterma de adsorção. Ao se apresentar linearmente, significa que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, isotermas côncavas são conhecidas como favoráveis por adsorver quantidades elevadas e isotermas convexas são chamadas de desfavoráveis devido a sua baixa capacidade de remoção.

Figura 2. Isotermas de Adsorção



Fonte: Costa, 2017.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais utilizados

Para o tratamento das biomassas foram utilizados como reagentes soluções de NaOH 0,5 M e HCl 0,5 M. Para a realização dos testes de adsorção ainda foram utilizados os reagentes verde de malaquita (C. I. 42000) e solução tampão de acetato de sódio de pH igual a 4, esta solução tampão teve como finalidade controlar o pH das soluções durante o processo de adsorção.

Dentre as vidrarias utilizadas no trabalho, pode-se citar béqueres, erlenmeyers, pipetas graduadas, micro pipetas do tipo manual e balões volumétricos. Usou-se também um agitador magnético Marq Labor (TE-0851) e espectrofotômetro UV-VIS Biospectro SP-22. Tanto vidrarias quanto reagentes foram utilizadas nas dependências do Instituto de

Ciências Exatas e Tecnológicas (ICTE) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

A casca da banana e o sabugo de milho foram coletados sem custos, sendo o primeiro coletado no próprio Restaurante Universitário da Instituição e o outro pelos autores após consumo.

Preparo dos materiais adsorventes

Com o intuito de padronizar e otimizar o estudo, após a coleta e limpeza, os materiais foram lavados e cortados em tamanhos menores, colocados na estufa durante 24 h a 70 °C. Em seguida, houve a moagem da biomassa, utilizando um moinho de facas (tipo Willye, fabricado pela FORTINOX) para a casca de banana e, um liquidificador industrial para o sabugo de milho. Por fim, foi realizada uma distribuição granulométrica utilizando peneiras com variadas aberturas. A granulometria escolhida foi a maior fração mássica retida nas peneiras. Para os testes com casca de banana, foram utilizados materiais de 250 µm e, para o sabugo de milho, 500 µm.

Com a biomassa seca e peneirada, fez-se uma separação em três quantidades iguais. Com a primeira foi feito um tratamento básico, com a segunda um tratamento ácido e a última foi reservada para testes *in natura*. Para a ativação básica, colocou-se a biomassa em contato com solução de NaOH 0,5 M durante 24 horas, sem agitação (AHMAD; KUMAR, 2010; OLIVEIRA et al., 2017). Paralelamente, para a ativação ácida, a biomassa foi colocada em contato com solução de HCl 0,5 M (SILVA; OLIVEIRA, 2012), de modo a manter a concentração da solução usada no tratamento e conseqüentemente comparar ao teste básico. A biomassa *in natura*, ficou o mesmo tempo em água destilada para soltar a cor e os açúcares presentes. Posteriormente, as biomassas tratadas foram lavadas, e postas na estufa durante 24 h a 70 °C. Dessa forma, foram analisadas como adsorventes duas biomassas, cada uma com três condições diferentes (**Tabela 1**).

Tabela 1. Adsorventes utilizados

Biomassa	Tratamento 1	Tratamento 2	Tratamento 3
Casca de Banana (B)	Base (BBase)	Ácido (BAcido)	In natura (BIn)
Sabugo de milho (SM)	Base (SMBase)	Ácido (SMAcido)	In natura (SMIn)

Curva de Calibração

Para traçar a curva de calibração foram preparadas 7 soluções de verde de malaquita, com concentrações iguais a 10, 8, 6, 4, 2, 0,5, e 0,1 mg/L. Para cada concentração, leu-se o valor da absorbância no espectrofotômetro com um comprimento de onda de 614 nm, utilizando como branco analítico a solução tampão acetato.

Cinética e isotermas de adsorção

Para a cinética e equilíbrio, preparou-se um sistema para todas as amostras. Este era constituído de um béquer de 500 mL, 3 g de biomassa, 300 mL de solução de verde de malaquita à 100 mg/L e o agitador magnético. Coletou-se alíquotas em intervalos de tempo

de 1 min, as quais foram levadas para leitura em espectrofotômetro até uma absorbância constante.

Este sistema foi utilizado para as duas biomassas e seus diferentes tratamentos mostrados na **Tabela 1**. Os modelos cinéticos utilizados foram os de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898, apud BERTOLINI; FUNGARO, 2011), de pseudo-segunda ordem (HO et. al., 1996, apud BERTOLINI; FUNGARO, 2011) e de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963, apud BERTOLINI; FUNGARO, 2011) e estão descritos a seguir. Para determinação dos parâmetros de cada um dos modelos foi feito o ajuste linear.

$$\text{Pseudo-primeira-ordem: } \log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

$$\text{Pseudo-segunda-ordem: } \frac{t}{q} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$\text{Difusão intrapartícula: } q = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Onde q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g); q a quantidade de corante adsorvida (mg/g) no tempo t (min); k_1 a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}); k_2 a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.min); h a velocidade de adsorção inicial (mg/g.min) no tempo t_0 ; k_{dif} o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg/g.min}^{0,5}$); e C a constante relacionada a resistência de difusão (mg/g). A eficiência de adsorção (R) e a quantidade de corante adsorvido (q) foram calculadas a partir das equações 5 e 6, respectivamente.

$$R = 100 \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad (4)$$

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (5)$$

Sendo R dado em porcentagem (%), C_0 a concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L), C_f a concentração final obtida após um período de tempo (mg/L), M a massa de adsorvente (g) e V o volume de corante utilizado.

Para o estudo das isotermas, outro sistema foi montado. Este sistema foi composto por 5 béqueres de 500 mL, com 100 mL de solução, nas concentrações de 100, 75, 50, 25 e 5 mg/L, de verde de malaquita e 2 g de biomassa. As soluções foram colocadas em contato com a biomassa e agitadas por aproximadamente 50 min. Ao final do tempo mediu a absorbância pelo espectrofotômetro, obtendo as concentrações finais, permitindo realizar o estudo através de cinco modelos de isotermas de adsorção, de acordo com Colombo (2013), mostrados a seguir.

$$\text{Isoterma de Langmuir: } q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$\text{Isoterma de Freundlich: } q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$\text{Isoterma de Tóth: } q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e^{n_T})^{1/n_T}} \quad (8)$$

$$\text{Isoterma de Radke-Praunsnitz: } q_e = \frac{q_{\max} K_{RP} C_e}{(1 + K_{RP} C_e)^{n_{RP}}} \quad (9)$$

$$\text{Isoterma de Sips: } q_e = \frac{q_{\max} (K_S C_e)^{n_S}}{1 + (K_S C_e)^{n_S}} \quad (10)$$

Onde C_e (mg/L) é a concentração de adsorvato presente na solução em equilíbrio; q_{\max} (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente; n_f (adimensional) representa o quanto um processo de adsorção é favorável; n_T (adimensional) habilita a representação de sólidos heterogêneos; n_{RP} (adimensional) é o parâmetro de RadkePraunsnitz; n_S (adimensional) expoente de Sips que indica heterogeneidade; K_i (L/mg) são as constantes dos modelos, sendo que i varia de acordo com as iniciais de cada modelo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva de calibração

A curva de calibração obtida é descrita pela equação 11. Sendo que o R^2 foi de 0,9988, ou seja, um valor satisfatório, uma vez que a ANVISA (BRASIL, 2003) prescreve um coeficiente de correlação superior a 0,99 para afirmar a relevância da relação alcançada.

$$y = 0,0775x + 0,0025 \quad (11)$$

Cinética de adsorção

A **Figura 3a** apresenta um comportamento cinético da casca de banana com o tratamento em meio básico. Através da **Tabela 2** é possível concluir que a cinética é pseudo-segunda ordem, uma vez que apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9990$ e o desvio padrão de 0,0163. Além disso, o tempo que entra em equilíbrio é de aproximadamente 45 minutos. Já a **Figura 3b** apresenta um comportamento cinético da casca de banana com o tratamento em ácido. Através da **Tabela 2** é possível concluir que, assim como aconteceu no tratamento básico, a cinética é pseudo-segunda ordem, uma vez que apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9998$ e o desvio padrão de 0,0083. Assim como observado para o tratamento básico, para o tratamento ácido, o tempo que entra em equilíbrio é de aproximadamente 45 minutos.

A **Figura 3c** apresenta um comportamento cinético da casca de banana com o tratamento em água. Através da **Tabela 2** é possível concluir que a cinética é pseudo-segunda ordem, uma vez que apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9999$ e o desvio padrão de 0,0065. O tempo que entra em equilíbrio é de aproximadamente 60 minutos.

Deste modo, é notório que para todos os tratamentos para a casca de banana foram eficientes para a adsorção. Ademais, é necessário salientar que se obteve baixos valores de desvio-padrão, sendo, assim, um resultado satisfatório para os dados gerados.

Figura 3. Comportamento cinético da casca de banana sob diferentes tratamentos: a) em base; b) em ácido; c) em água

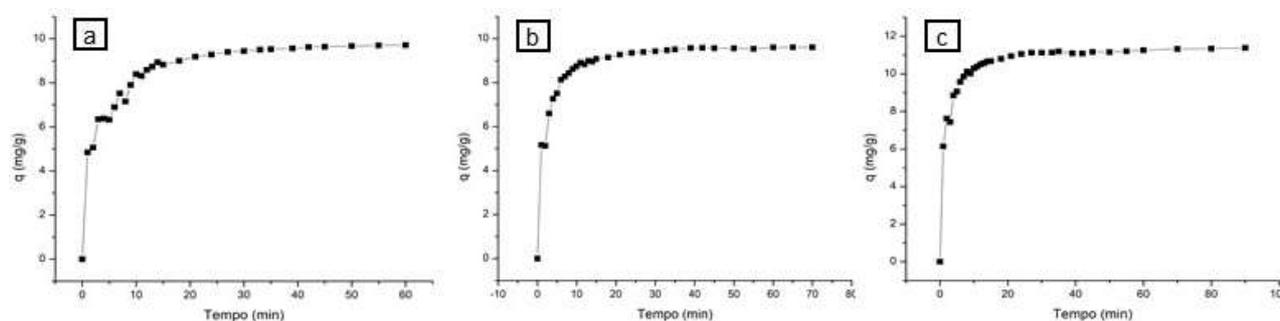


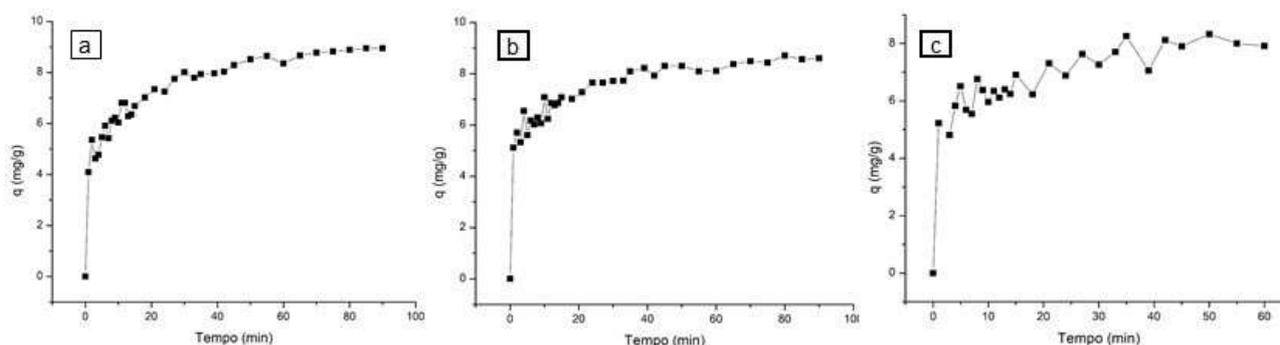
Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos para casca de banana e sabugo de milho

	Modelo	Parâmetros	Base	Ácido	Água	
Banana	Pseudo-primeira-ordem	K_1 (min^{-1})	0,0437	0,0453	0,0241	
		dp	0,0015	0,0017	0,0019	
		R^2	0,9691	0,9654	0,8427	
	Pseudo-segunda-ordem	K_2 (g/mg.min)	0,0529	0,0901	0,0809	
		Dp	0,0163	0,0083	0,0065	
		R^2	0,9990	0,9998	0,9999	
	Difusão intrapartícula	K_{dif} ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)	0,8660	0,6536	0,6403	
			dp	0,1074	0,1105	0,1196
		C (mg/g)	4,5206	5,5759	7,1054	
			dp	0,4883	0,5375	0,6126
		R^2	0,6955	0,5313	0,4714	
	Milho	Pseudo-primeira-ordem	K_1 (min^{-1})	0,0467	0,0449	0,0997
			dp	0,0008	0,0010	0,0047
			R^2	0,9527	0,9191	0,8023
		Pseudo-segunda-ordem	K_2 (g/mg.min)	0,0269	0,0397	0,0514
dp			0,0443	0,0371	0,0626	
R^2			0,9966	0,9978	0,9897	
Difusão intrapartícula		K_{dif} ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)	0,6336	0,5149	0,6523	
			dp	0,0541	0,0602	0,0887
		C (mg/g)	3,8452	4,5426	3,8287	
			dp	0,2982	0,3321	0,4093
		R^2	0,8003	0,6795	0,6631	

Dp = desvio padrão.

A **Figura 4a** apresenta um comportamento cinético do sabugo de milho com o tratamento em base. Através da **Tabela 2** é possível concluir que a cinética é pseudo-segunda ordem, uma vez que apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9966$ e o desvio padrão de 0,0446. Observa-se também que, o tempo que entra em equilíbrio é entre 60 e 80 min aproximadamente.

Figura 4. Comportamento cinético do sabugo de milho sob diferentes tratamentos: a) em base; b) em ácido; c) em água



A **Figura 4b** apresenta um comportamento cinético do sabugo de milho com o tratamento em ácido. Através da **Tabela 2** é possível concluir que a cinética é pseudo-segunda ordem, uma vez que apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9978$ e o desvio padrão de 0,0371. Além disso, o tempo que entra em equilíbrio é de aproximadamente 84 minutos.

A **Figura 4c** apresenta um comportamento cinético do sabugo de milho com o tratamento em água. Através da **Tabela 2** é possível concluir que a cinética é pseudo-segunda ordem, uma vez que apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9827$ e o desvio padrão de 0,0626. Apesar do alto valor do coeficiente de correlação obtido esse não satisfaz a prescrição da ANVISA (BRASIL, 2003) de coeficientes superiores a 0,99. Ademais, o tempo que entra em equilíbrio é de aproximadamente 57 minutos.

Deste modo, é notório que para os tratamentos com base e ácido para o sabugo de milho foram eficientes para a adsorção. Além do mais, é necessário salientar que se obteve baixos valores de desvio-padrão, sendo, assim, um resultado satisfatório para os dados gerados.

Como já referenciada, a **Tabela 2** apresenta os parâmetros de cada modelo cinético existente e seus respectivos dados, tais quais: coeficiente de correção, constante cinética e desvio-padrão. A partir delas foi possível determinar o modelo cinético de cada biomassa com seus respectivos tratamentos.

Eficiência de adsorção

A **Tabela 3** apresenta as porcentagens de eficiência de adsorção. Sendo que para a biomassa da casca de banana o tratamento com água apresentou maior porcentagem média de recuperação de 96,12%, sendo que para a concentração de corante de 5 mg/L, observou-se a maior remoção. Para a casca de banana tratada com base a concentração de corante de 5 mg/L, também resultou em maior remoção e para o tratamento com ácido a concentração com maior remoção foi de 25 mg/L.

Para a biomassa de sabugo de milho o tratamento com ácido apresentou maior porcentagem média de recuperação de 88,0%, sendo que para a concentração de corante de 100 mg/L a remoção apresentou o maior valor. Para o sabugo de milho tratado com base na concentração de corante de 5 mg/L a remoção foi maior e para o tratamento com ácido a concentração com maior remoção foi de 100 mg/L.

Tabela 3. Eficiência de adsorção

Adsorvente	R (%)				
	100 mg/L	75 mg/L	50 mg/L	25 mg/L	5 mg/L
Banana-Base	91,5548	91,7677	90,4903	91,7161	99,0968
Banana-Ácido	94,6645	94,3484	94,9548	95,6903	93,6774
Banana-Água	95,3613	95,8624	96,2968	96,3097	96,7742
Milho-Base	87,5161	84,1978	84,1935	83,9742	90,0645
Milho-Ácido	90,8581	87,6215	87,4452	88,9290	85,1613
Milho-Água	89,6581	86,9677	86,7484	87,4323	78,4516

A **Tabela 4** apresenta a comparação de diversos meios adsorventes encontrados na literatura em relação aos materiais experimentados nesse presente estudo a fim de comparação da capacidade de adsorção. Vale ressaltar que a capacidade de remoção das biomassas apresentadas neste presente estudo não foram levados até a sua capacidade máxima de adsorção, como os demais materiais exibidos na tabela acima. Entretanto, os materiais testados apresentaram capacidades superiores a outros materiais bioadsorventes, como serragem e casca de coco.

É necessário salientar que esse estudo traz como novidade meios adsorventes de baixo custo, de fácil obtenção no Brasil, de fácil tratamento e de alta eficiência capazes de serem empregados para remover resíduos de água de lavagem de tecidos, águas com diversos contaminantes presentes dentre outras inúmeras aplicabilidades da absorção.

Tabela 4. Comparação entre os meios adsorventes

Adsorvente	Qm [mg.g ⁻¹]	Referência
Carvão ativado	509,0000	(KUMAR, 2006)
Bentonia N6	290,7700	(ALVES, 2013)
Bentonia N3	274,7300	(ALVES, 2013)
Bentonia	178,600	
Fibra de óleo de palma	149,3500	(HAMEED; EL-KHAIARY, 2008)
BIN	95,3613	Este estudo
BA	94,6645	Este estudo
BB	91,5548	Este estudo
SMA	90,8581	Este estudo
SMIIn	89,6581	Este estudo
SMB	87,5161	Este estudo
Serragem	62,7100	(HAMEED; EL-KHAIARY, 2008)
Coco	27,4400	(UMA; BANERJEE; SHARMA, 2013)
Bentonita	7,2200	(TAHIR; RAUF, 2006)

Isotermas de adsorção

Para o tratamento de dados das isotermas testou-se cinco modelos de isotermas, os quais foram ajustados empregando-se o software OriginPro 8,5®.

A **Figura 5a** apresenta o ajuste de modelos de isoterma para a casca de banana tratada com base. Através da **Tabela 5** é possível concluir que o modelo que melhor descreve a adsorção é o modelo de Freundlich, uma vez que esse apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9842$. Entretanto, vale ressaltar que apesar do alto valor obtido do coeficiente de correlação esse ainda não satisfaz a prescrição da ANVISA (BRASIL, 2003) de coeficientes superiores a 0,99. Analisando os parâmetros obtidos para as isotermas de adsorção da casca de banana, nota-se também, pelo parâmetro n , que houve um comportamento de adsorção linear (LITORDI et al., 2019).

A **Figura 5b** apresenta o ajuste de modelos de isoterma para a casca de banana tratada com ácido. Através da **Tabela 5** é possível concluir que o modelo que melhor descreve a adsorção é o modelo de Langmuir, uma vez que esse apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9900$. Além disso, o comportamento da adsorção também é linear.

A **Figura 5c** apresenta o ajuste de modelos de isoterma para a casca de banana tratada com água. Através da **Tabela 5**, analisando os valores de R^2 , nota-se que todos os modelos apresentaram um ajuste adequado, ou seja, superior a 0,99. Analisando apenas este valor é possível concluir que o modelo que melhor descreve a adsorção é o modelo de Sips, uma vez que esse apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9993$. Entretanto, o desvio padrão do parâmetro K obtido está na mesma ordem de grandeza que

o próprio parâmetro para o modelo de Sips, indicando que os outros modelos também poderiam ser utilizados para representar estes dados experimentais. Além disso, o comportamento da adsorção é favorável, ao passo que a curva apresenta uma leve cavidade voltada para baixo.

Figura 5. Ajuste dos modelos de isoterma para a casca de banana sob diferentes tratamentos: a) em base; b) em ácido; c) em água

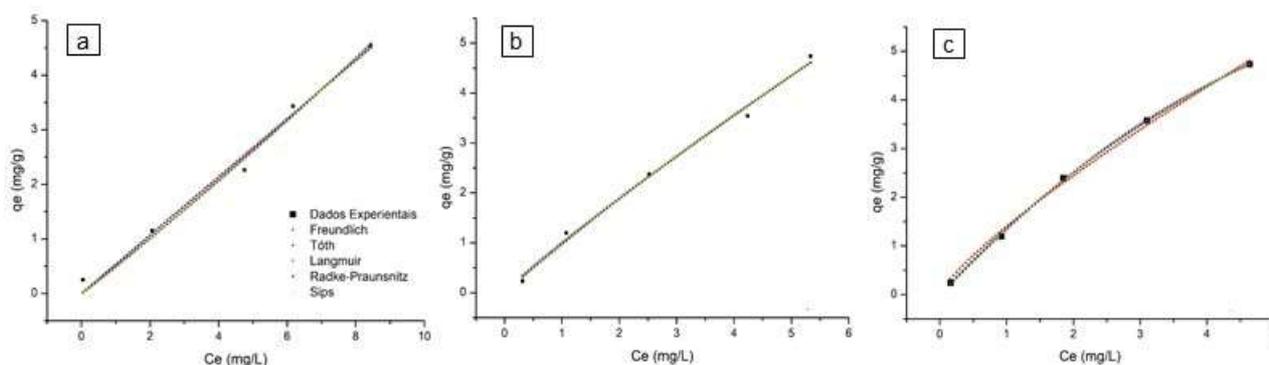


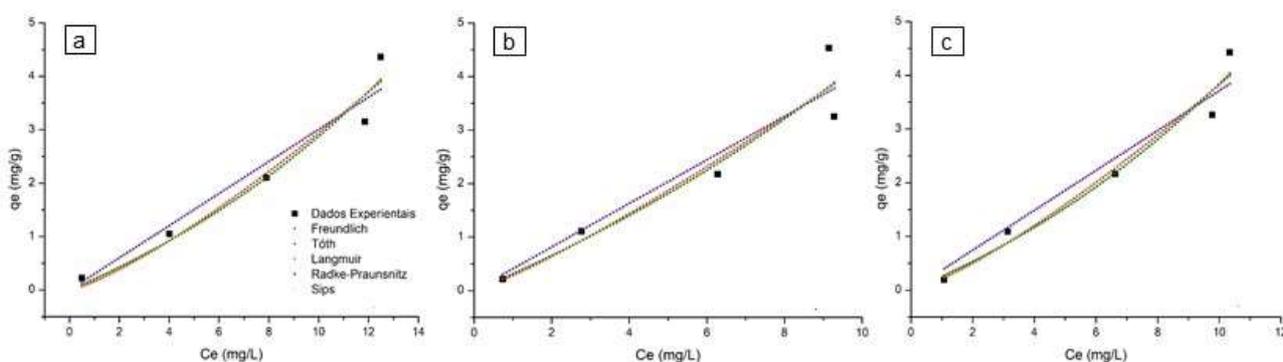
Tabela 5. Parâmetros das isotermas para a casca de banana sob diferentes tratamentos

Tratamento/ Modelo	q_{\max} (mg/g)	Desvio Padrão	K_i (L/mg)	Desvio Padrão	n_i	Desvio Padrão	R^2
Base							
F	-	-	0,4846	0,1107	0,9520	0,1079	0,9842
T	514,3927	5,3846E+05	0,0011	0,7772	0,0168	427,0104	0,9747
L	2389,3638	2,2507E+05	0,0002	0,0211	-	-	0,9831
R	51,0859	1,3848E+04	0,0096	2,6093	-1,2209	313,2388	0,9771
S	637,8174	7,8335E+04	0,0011	0,1326	1,0559	0,6318	0,9762
Ácido							
F	-	-	1,0014	0,1069	1,0961	0,0866	0,9912
T	76,1440	9,2183E+03	0,0920	0,2672	0,0452	2,7579	0,9868
L	36,3093	35,9299	0,0272	0,0302	-	-	0,9900
RP	0,3026	7,2205	3,8707	98,8446	0,0990	0,2634	0,9869
S	522,3848	3,4740E+04	0,0011	0,0816	0,9170	0,3347	0,9867
Água							
F	-	-	1,4001	0,0781	1,2438	0,0665	0,9954
T	29,0991	17,4360	0,0470	0,0305	1,7268	0,5696	0,9994
L	14,7353	1,2824	0,1025	0,0121	-	-	0,9991
RP	105,7498	1,4589E+03	0,0139	0,1933	5,8592	78,1233	0,9991
S	11,0133	1,8972	0,1667	0,0474	1,1043	0,0763	0,9993

Nota: F: Freundlich; T: Tóth; L: Langmuir; RP: Radke-Praunsnitz; S: Sips.

A **Figura 6a** apresenta o ajuste de modelos de isoterma para o sabugo de milho tratado com base. Através da **Tabela 6** é possível concluir que o modelo que melhor descreve a adsorção é o modelo de Freundlich, uma vez que esse apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9373$. Entretanto, vale ressaltar que apesar do alto valor obtido do coeficiente de correlação esse ainda não satisfaz a prescrição da ANVISA (BRASIL, 2003) de coeficientes superiores a 0,99.

Figura 6. Ajuste dos modelos de isoterma para o sabugo de milho sob diferentes tratamentos: a) em base; b) em ácido; c) em água



Na **Figura 6b** é apresentado o ajuste de modelos de isoterma para o sabugo de milho tratado com ácido. Através da **Tabela 6**, assim como para o sabugo tratado em meio básico, é possível concluir que o modelo que melhor descreve a adsorção é o modelo de Freundlich, uma vez que esse apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,8836$. É necessário ressaltar que valor obtido do coeficiente de correlação não satisfaz a prescrição da ANVISA (BRASIL, 2003) de coeficientes superiores a 0,99.

A **Figura 6c** apresenta o ajuste de modelos de isoterma para o sabugo de milho tratado com água. Através da **Tabela 6** é possível concluir que o modelo que melhor descreve a adsorção é o modelo de Freundlich, uma vez que esse apresentou maior coeficiente de correlação $R^2 = 0,9470$. Entretanto, vale ressaltar que apesar do alto valor obtido do coeficiente de correlação esse ainda não satisfaz a prescrição da ANVISA (BRASIL, 2003) de coeficientes superiores a 0,99.

Como já referenciadas as **Tabelas 5 e 6** apresentam os parâmetros adquiridos nos ajustes para modelos de isotermas e seus respectivos dados, tais quais: $q_{máx}$, desvio padrão do $q_{máx}$, K_i , desvio padrão do K_i , n_i , desvio padrão do n_i e coeficiente de correlação. A partir delas foi possível determinar o melhor modelo de isoterma de cada biomassa com seus respectivos tratamentos.

Tabela 6. Parâmetros das isotermas para a sabugo de milho sob diferentes tratamentos

Tratamento/ Modelo	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	Desvio Padrão	K_i (L/mg)	Desvio Padrão	n_i	Desvio Padrão	R^2
Base							
F	-	-	0,1578	0,1203	0,7874	0,1976	0,9373
T	785,7232	4,3649E+06	0,0004	1,8685	0,0097	2354,4130	0,8810
L	5453,8970	3,5233E+06	0,0001	0,0357	-	-	0,9206
RP	100,9222	6,5722E+04	0,0020	1,2747	-19,2336	1,238E+04	0,9150
S	1382,2080	1,0759E+06	0,0008	0,4938	1,2733	1,8209	0,9059
Ácido							
F	-	-	0,2821	0,2459	0,8518	0,2990	0,8836
T	815,2101	3,4040E+06	0,0005	1,9024	0,0125	2242,9144	0,8137
L	3911,8321	2,3235E+06	0,0001	0,0619	-	-	0,8758
RP	43,9582	17018,0013	0,0070	2,6800	-5,0095	1856,6614	0,8291
S	896,0967	5,2793E+05	0,0011	0,5394	1,1777	1,9116	0,8254
Água							
F	-	-	0,2073	0,1286	0,7901	0,1756	0,9470
T	1127,3962	5,4719E+06	0,0003	1,5605	0,0100	2658,4402	0,8917
L	5876,4707	3,7535E+06	0,0001	0,0404	-	-	0,9278
RP	98,4010	4,7718E+04	0,0025	1,1956	-18,7289	8969,9830	0,9276
S	1319,4746	7,2206E+05	0,0010	0,4371	1,2686	1,3113	0,9204

Nota: F: Freundlich; T: Tóth; L: Langmuir; RP: Radke-Praunsnitz; S: Sips.

CONCLUSÕES

Mediante as conceptualizações realizadas, frente aos dados coletados e analisados, evidencia-se que o sistema de adsorção, com casca de banana, entra em equilíbrio em aproximadamente 45 min para todos os tratamentos realizadas ao adsorbente. E entre 60 e 80 min para o sabugo de milho em todos os tratamentos. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Pseudo-segunda-ordem para ambas as biomassas em todos os tratamentos. A maior remoção de corante na casca de banana ocorreu com o tratamento em base e com uma solução inicial de 5 mg/L, com 99,0968% de remoção. A maior remoção no sabugo de milho ocorreu com o tratamento em ácido e com uma solução inicial de 100 mg/L de corante com 90,8581% de remoção. O modelo de isoterma que melhor se ajustou para praticamente todos os casos foi o modelo de Freundlich. Todas as isotermas tiveram tendências lineares, exceto para a casca de banana em tratamento em água, em que apresentou leve comportamento favorável.

De modo geral, os dois bioadsorventes analisados, casca de banana e sabugo de milho, são materiais alternativos com potencial capacidade de remoção do corante verde malaquita de águas residuais das indústrias têxteis.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, R., KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 4, p. 1032-1038, 2010.
- ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Disponível em: <http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2019.
- ALVES, F. C. **Estudos dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde de malaquita**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2013.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. In: **3rd International Workshop: Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 2011.
- BRASIL. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. **Resolução – RE nº899**, de 29 de maio de 2003. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html. Acesso em: 16 out. 2019.
- CASTRO, A. S.; FRANCO, C. R.; CIDADE, M. J. A. Adsorcao de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1-14, 2018.
- COLOMBO, A. **Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2013.
- HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1/3, p. 234-244, 2008.
- IEMI. Inteligência de Mercado. **Em 2019, entre os têxteis, produção maior de 3%**. Disponível em: <http://www.iemi.com.br/em-2019-entre-os-texteis-producao-maior-de-3/>. Acesso em: 17 jun. 2019.
- KUMAR, K. V. Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 197-202, 2006.

LAVICH, R. R. **Simulação de uma coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de poluentes de gás e petróleo.** Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

LITORDI, L. R. V.; ANDRADE, G. S. S.; SANTOS, G. E.; SOUZA, F. H. M. Biossorção do corante azul de metileno a partir de biomassa inativa de *aspergillus oryzae*, p. 14-20. In: **XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.** São Paulo: Blucher, 2019.

MORELLI, F. **Adsorção.** 2015. Disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2015/08/28/adsorcao/>. Acesso em: 15 out. 2019.

OLIVEIRA, K. S. G. C.; CABRAL, P. H. T. D.; SILVA, R. R. M.; DIAS, C. T.; URZEDO, A. P. F. M. Reaproveitamento da casca de banana para tratamento de soluções aquosas contendo cobre. In: **COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química,** São Carlos, 2017.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SILVA, W. L. L., OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, NUM. 9, 2012.

SILVEIRA, M. B. **Aplicação de biomassa vegetal como material adsorvente em corantes sintéticos de meio aquoso.** 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2013.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, 2006.

UMA, D.; BANERJEE, S.; SHARMA, Y. C. Equilibrium and kinetic studies for removal os malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2013.

Recebido em: 09/07/2019
Aprovado em: 13/05/2020