

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**JULIANE SAYURI AIZAWA**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA BF-GR  
EM CASCA DE SOJA (*Glycine max L*)**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2018**

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**JULIANE SAYURI AIZAWA**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA BF-GR EM**  
**CASCA DE SOJA (*Glycine max* L)**

**PROJETO DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2018**

JULIANE SAYURI AIZAWA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA BF-GR  
EM CASCA DE SOJA (*Glycine max L*)**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Raquel Dalla Costa da Rocha

PATO BRANCO

2018

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado avaliação do processo de adsorção do corante Laranja BF-GR em casca de soja (glycine max l) foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 5.2.2018 de 2018.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann

Prof. Dra. Cris Budziak

## RESUMO

AIZAWA, Juliane. Avaliação do processo de adsorção do corante Laranja Reativo BF-GR em casca de soja (*Glycine max L*). 2018. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Bacharel em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

A indústria têxtil consome em torno de 15% de toda água industrial brasileira, sendo seu efluente altamente colorido por causa dos corantes que não são fixados na fibra e necessitam de tratamento, a adsorção é um método muito promissor, porém os adsorventes utilizados possuem custo elevado, sendo inviável economicamente para as indústrias, se tornando necessário adsorventes alternativos. Tendo em vista o problema do efluente têxtil, este trabalho teve como objetivo empregar a casca de soja normal e modificada pelo ácido cítrico como adsorvente do corante Laranja Reativo BF-GR. Para caracterização da casca de soja in natura e modificada foram feitas fibra bruta (22,41 e 38 %), matéria seca (69,08 e 81,49%), cinzas (4,22 e 1,95%), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tendo a casca de soja modificada uma morfologia mais rugosa, Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com surgimento de bandas da ligação de OH e maior intensidade das bandas da ligação CO na casca de soja modificada comparando com a casca de soja in natura. Nos ensaios de adsorção, foram feitos ensaios cinéticos, em que os ajustes foram para o modelo de pseudo-segunda ordem nas condições com temperatura de  $25 \pm 2$  °C, pH igual a 3, com concentrações iniciais de 20 e 40 mg L<sup>-1</sup> de corante, ensaio de isoterma (para a casca de soja in natura o modelo de Langmuir foi melhor ajustado e para a casca de soja modificada foi o de Freundlich) utilizando-se diferentes concentrações iniciais de adsorvato (10 a 50 mg L<sup>-1</sup>), Na termodinâmica, a energia livre de Gibbs apresentou valores negativos, com entalpia acima de 40 kJ mol<sup>-1</sup>, entropia positiva e energia de ativação alta, para ambas as cascas de soja in natura e modificada. com remoção máxima com casca de soja in natura de 5,66 mg g<sup>-1</sup> e 5,55 mg g<sup>-1</sup> da casca de soja modificada demonstrando serem ótimos adsorventes para o corante Laranja Reativo BF-GR, apenas tendo diferença estatística entre a casca de soja in natura e modificada em concentrações menores (20 mg L<sup>-1</sup>).

**Palavras-chave:** Adsorção. Casca de soja. Adsorvente alternativo.

## ABSTRACT

AIZAWA, Juliane. Evaluation of the absorption process of Reactive Orange BF-GR in soybean hull. 2018. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Bacharel em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

The textile industry consumes around 15% of all Brazilian industrial water, being its highly colored effluent because of the dyes that are not fixed in the fiber and need treatment, the adsorption is a very promising method, however the adsorbents used have a high cost, being economically unviable for the industries, becoming necessary alternative adsorbents. Considering the problem of textile effluent, this work had as objective to employ the in natura and citric acid modified soybean hull as adsorbent of the Orange Reactive BF-GR dye. To characterize the in natura and modified soybean hulls, crude fiber (22.41 and 38%), dry matter (69.08 and 81.49%), ashes (4.22 and 1.95%), Infrared with Fourier Transform (IRFT) with appearance of bands of the OH bond and higher intensity of bands of the CO bond in the modified soybean hull compared to the normal soybean hulls. In the adsorption tests, kinetic tests were performed, where adjustments were better made to the pseudo-second order model at conditions with a temperature of  $25 \pm 2$  °C, pH equal to 3, with initial concentrations of 20 and 40 mg L<sup>-1</sup> of dye, the isotherm tests (for the in natura soybean hull the Langmuir model was better adjusted and the modified soybean hull was Freundlich) using different initial concentrations of adsorbate (10 to 50 mg L<sup>-1</sup>), the thermodynamic, Gibbs free energy presented negative values, with enthalpy above 40 kJ mol<sup>-1</sup>, positive entropy and high activation energy, for both in natura and modified soybean hulls. With maximum removal of 5.66 mg g<sup>-1</sup> and 5.55 mg g<sup>-1</sup> of the in natura and modified soybean hull, demonstrating that they are excellent adsorbents for the Orange Reactive BF-GR dye, only having a statistical difference between the hull of normal and modified soybean at lower concentrations (20 mg L<sup>-1</sup>).

**Keyword:** Adsorption. Soybean hull. Alternative adsorbent.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Cadeia têxtil .....	4
Figura 2 - Diferença entre adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).....	7
Figura 3 - Processo de produção de soja.....	12
Figura 4 - MEV da casca de soja (a) In natura 100x (b) Modificada 100x (c) In natura 1200x (d) Modificada 1200x .....	19
Figura 5 - Espectro do Infravermelho da casca de soja normal e .....	20
Figura 6 - Curva de calibração .....	21
Figura 7 - Ensaio cinético de adsorção da casca de soja (a) in natura e (b) modificada .....	22
Figura 8 - Pseudo-primeira ordem da (a) casca de soja in natura e (b) casca de soja modificada; Pseudo-segunda ordem da (c) casca de soja in natura e (d) casca de soja modificada .....	23
Figura 9 - Isoterma de adsorção das cascas de soja (a) in natura e (b) modificada ..	24
Figura 10 - Teste de tukey para (a) 20 e (b) 40 mg L <sup>-1</sup> comparando a adsorção da casa de soja in natura e modificada.....	26

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Valor nutricional da casca de soja .....	12
Tabela 2 - Comparações de diferentes usos da casca como adsorvente. ....	14
Tabela 3 - Valor nutricional da casca de soja .....	18
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção do corante Laranja Reativo.....	22



**SUMÁRIO**

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
2.1 Geral.....	3
2.2 Específicos .....	3
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	4
3.1 Indústria têxtil .....	4
3.1.1 Processo produtivo.....	4
3.1.2 Efluente têxtil.....	5
3.2 Processo de adsorção.....	6
3.2.1 Cinética de adsorção.....	7
3.2.2 Isotermas de adsorção .....	9
3.2.2.1 Isoterma de Langmuir.....	9
3.3 Adsorventes .....	11
3.3.1 Casca de soja ( <i>Glycine max L.</i> ).....	12
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	15
4.1 Coleta e preparação das amostras .....	15
4.2 Meios sintéticos .....	15
4.3 Caracterização do adsorvente.....	15
4.4 Ensaio de adsorção .....	15
4.4.1 Modelagem cinética de adsorção.....	16
4.4.2 Isotermas de adsorção .....	17
4.4.3 Parâmetros termodinâmicos.....	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
7 ATIVIDADES FUTURAS .....	29
REFERÊNCIAS.....	30

## 1 INTRODUÇÃO

A revolução industrial foi acompanhada pela urbanização, com um grande aumento da concentração populacional. Aumentaram-se os resíduos descartados, tanto pela população quanto pelas indústrias, sendo uma grande parcela não tratada adequadamente, ocasionando grandes problemas para o meio ambiente. Após observar essa problemática, começou-se a buscar novos métodos para tratar esses resíduos.

Entre as indústrias, a indústria têxtil é uma das que tendem a liberar resíduos e efluentes que não são tratadas corretamente. Seu resíduo é complexo e o corante utilizado no tingimento dos tecidos é liberado, mesmo que em pequenas concentrações afeta o meio ambiente.

Com a descarga de efluentes têxteis no meio ambiente podem ocorrer os efeitos diretos e indiretos. Os efeitos diretos se caracterizam-se pela morte de vida aquática, eutrofização, alérgeno e aceleração da toxicidade e micro toxicidade; e os efeitos indiretos são a mudança de cor (problemas estéticos), diminuição da penetração da luz na água e contaminação das águas subterrâneas.

Existem vários processos para tratar os efluentes, como a utilização de carvão ativado, que é um tratamento físico-químico que retira os corantes dos efluentes por meio da adsorção, sendo muito eficaz, porém o alto custo adicional para as indústrias, sem retorno lucrativo, faz com que os tratamentos sejam financeiramente inviáveis para as indústrias. Para isso, se tornou necessário o aumento das pesquisas de tratamentos alternativos e mais economicamente viáveis.

Existem várias pesquisas acerca de tratamentos pela adsorção com materiais de resíduos industriais e agroindustriais, buscando sempre um material de baixo custo e em abundância. Um dos materiais que está em estudo é a casca da soja, que demonstraram resultados interessantes para a adsorção de metais e de corantes.

Segundo a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) (2017), o Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo. Trata-se, portanto de uma matéria-prima abundante. Ademais, a casca (7 a 8% da fração da soja) tem ainda pouca utilização. Neste sentido, o aproveitamento da casca de soja para adsorção é uma operação viável economicamente.

Dessa forma, o trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de adsorção do corante Laranja Reativo BF-GR em casca de soja (*Glycine max L.*) in natura e modificada por ácido cítrico como adsorvente alternativo no processo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Determinar o potencial de adsorção do corante Laranja Reativo BF-GR nos adsorventes casca de soja (*Glycine max L*) in natura e modificada por ácido cítrico.

### 2.2 Específicos

- Caracterizar a casca de soja no que tange aos parâmetros texturais e morfológicos;
- Determinar as isotermas de adsorção;
- Realizar o estudo cinético da adsorção e ajustar as curvas cinéticas experimentais com modelos matemáticos;
- Ajustar matematicamente a isoterma experimental;
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos de adsorção;
- Comparar os resultados da adsorção da casca de soja in natura e modificada.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

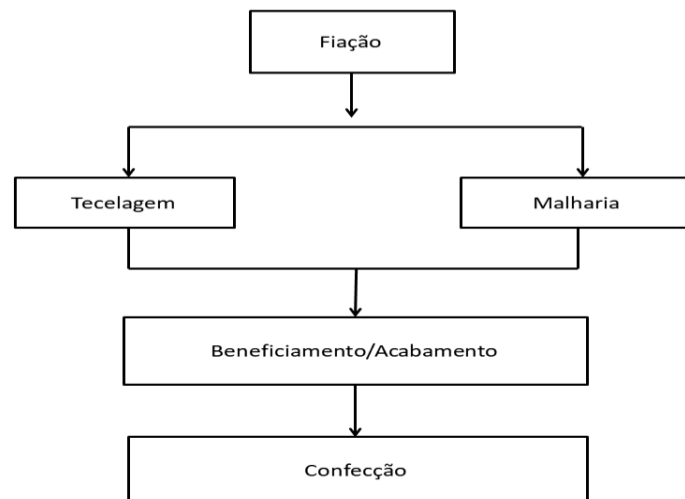
### 3.1 Indústria têxtil

A indústria têxtil é uma das principais indústrias de todo o mundo e está associada à grande parte dos produtos utilizados no nosso dia-a-dia, desde a roupa que se usa até o cinto de segurança nos nossos carros (COGO, 2011).

O Setor Têxtil Brasileiro, segundo a ABIT (2017), teve a produção média de 1,7 milhão de toneladas, sendo o quinto maior produtor têxtil do mundo e a última Cadeia Têxtil completa do Ocidente (desde a plantação do algodão, produção das fibras, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e varejo), empregando diretamente 1,5 milhão de trabalhadores.

#### 3.1.1 Processo produtivo

A indústria têxtil e de confecção é bastante ampla, sendo composta por várias etapas produtivas inter-relacionadas. Basicamente, podem ser destacadas 4 etapas: fiação, tecelagem ou malharia, beneficiamento/acabamento e confecção (Figura 1).



**Figura 1 - Cadeia têxtil**

**Fonte: Adaptado de BNDES (2009)**

De acordo com *Hiratuka et al. (2008)*, o produto final de cada fase é a matéria prima para a próxima, denotando então à cadeia têxtil um caráter bastante

diversificado, sendo cada setor composto por grande número de segmentos diferenciados.

### 3.1.2 Efluente têxtil

A indústria têxtil consome em torno de 15% de toda água industrial brasileira. Os efluentes têxteis são altamente coloridos e contaminados, pois os corantes que não são fixados na fibra durante o processo são eliminados juntamente com a água, que trabalha como um meio de transporte que leva os produtos químicos às fibras e elimina os produtos indesejáveis (COGO, 2011).

A remoção dos corantes, do ponto de vista ambiental, é um grande problema, pois os corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos e podem afetar a penetração da luz, ocasionando problemas nas atividades de fotossíntese. Cerca de 15% da produção mundial de corantes é descartada no ambiente durante a síntese e aplicação destes, representando 1,2 toneladas por dia dessa classe (GUARATINI; ZANONI, 2000; IMMICH, 2006).

Os corantes são altamente visíveis a olho nu, mesmo em pequenas proporções; em alguns casos, até em concentrações de 1 ppm ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), os mesmos podem ser visíveis. Dessa forma, o efluente contaminado pode ser detectado facilmente pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais, porém algumas desvantagens dos corantes englobam mudanças na coloração do rio, o que afeta a absorção da luz na água, causando problemas para os habitantes vegetais e animais do ambiente aquático, contaminando mananciais e a água que é distribuída para a população (GUARATINI; ZANONI, 2000).

De acordo com Porto e Schoenhals (2013), as indústrias precisam encontrar soluções econômicas para a problemática dos efluentes têxteis.

### 3.1.3 Corantes

Corantes têxteis são caracterizados como compostos orgânicos que dão cor às fibras têxteis, sob processos pré-estabelecidos. Os corantes são impregnados nas fibras e podem reagir com o material durante o processo. Para cada tipo de fibra, existe uma categoria de corante. (MENDA, 2011)

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação:

- Corantes reativos;
- Corantes diretos;
- Corantes Azóicos;
- Corantes ácidos;
- Corantes à cuba;
- Corantes de enxofre;
- Corantes dispersivos;
- Corantes pré-metalizados;
- Corantes branqueadores.

Os corantes reativos, em particular, possuem um grupo eletrofílico, que é capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e com grupos amino de poliamidas. Os principais corantes reativos possuem as funções azo e antroquinona (SOUZA, ROSADO, 2009).

Guaratini e Zanoni (1998) definem os corantes reativos como altamente solúveis em água. Estes corantes estabelecem ligações covalentes entre o corante e a fibra, trazendo maior estabilidade na cor do tecido comparando-se com outros tipos de corantes em que a ligação com a fibra se opera com ligações de maior intensidade.

### 3.2 Processo de adsorção

A adsorção caracteriza-se pela adesão de partículas de um fluido a uma superfície sólida. A adsorção pode ser influenciada por variações de temperatura, pressão e, também, pela área superficial do adsorvente. Existem dois tipos de adsorção: adsorção química (quimissorção) e física (fisissorção) (Figura 2) (FERNANDES *et al.*, 2010).

Adsorção física	Adsorção química
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causada por força de Van der Waals</li> <li>• Não há transferência de elétrons</li> <li>• Calor de adsorção: 2 - 6 kcal/mol</li> <li>• Fenômeno geral para qualquer espécie</li> <li>• A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção</li> <li>• Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica</li> <li>• Acontece somente abaixo da temperatura crítica</li> <li>• Lenta ou rápida</li> <li>• Adsorvente quase não é afetado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes</li> <li>• Há transferência de elétrons</li> <li>• Calor de adsorção: 10 - 200 kcal/mol</li> <li>• Fenômeno específico é seletivo</li> <li>• A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção</li> <li>• Somente há formação de monocamadas</li> <li>• Acontece também a altas temperaturas</li> <li>• Instantânea</li> <li>• Adsorvente altamente modificado na superfície</li> </ul>

**Figura 2 - Diferença entre adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).**

**Fonte: Adaptado de Coutinho et al. (2001)**

### 3.2.1 Cinética de adsorção

Cinética de adsorção se refere à taxa de remoção de um adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. O processo consiste em um adsorvente que adsorve as partículas de um ou mais componentes, contidos em uma massa líquida externa. (NASCIMENTO et al., 2014)

Existem vários modelos cinéticos que podem ser utilizados, mas os que são usados com maior frequência são os de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordens. (NASCIMENTO et al., 2014)

#### 3.2.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), uma análise simples de adsorção pode ser feita a partir da equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudo-primeira ordem pela equação 1:

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



Onde:

$k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Para obter a equação 2, é necessário integrar a equação 1, aplicando-se condições de contorno:  $q_t = 0$ ,  $t = 0$ ; e  $q_t = q_t$ ,  $t = t$ .

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

No modelo de pseudo-primeira ordem a concentração diminui exponencialmente com o tempo, em uma velocidade determinada pela constante  $k_1$  da equação (2) sendo essa constante independente do tempo. (ATKINS; PAULA, 2008)

### 3.2.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem, segundo Nascimento *et al.* (2014), pode ser calculado a partir da equação 3 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde:

$k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Integrando-se a equação 3, obtém-se a equação 4:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

Linearizando-se a equação 4, obtém-se a equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

No modelo de pseudo-segunda ordem a concentração diminui, porém com menos rapidez do que em uma reação de pseudo-primeira ordem, com a mesma velocidade inicial. (ATKINS; PAULA, 2008)

### 3.2.2 Isotermas de adsorção

Isotermas são diagramas em uma determinada temperatura que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

#### 3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir pressupõe a existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção ( $q_m$ ), todos energeticamente equivalentes, em que apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação entre moléculas adsorvidas em sítios de adsorção vizinhos (GOMES, 2010).

Segundo Cunha (2009), a equação 6 representa a isoterma de Langmuir, conforme descrito abaixo:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (6)$$

Onde:

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

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

$K$  – constante do equilíbrio de adsorção (constante de Langmuir) [L/g].

$C_e$  – concentração de equilíbrio do soluto na fase aquosa [mg/L].

#### 3.2.2.2 Isoterma de Freundlich

Diferente da isoterma de Langmuir, a de Freundlich, leva em consideração a influência das interações substrato-substrato existentes na superfície. (ATKINS; PAULA, 2008).

A equação de Freundlich, segundo Peruzzo (2003), é uma das melhores descrições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção (equação 7) (forma geral)

$$q_e = F_f \cdot (C_e)^{N_f} \quad (7)$$

Onde:

$F_f$  e  $N_f$ : constantes características do sistema e  $N_f > 0$ .

### 3.2.3 Parâmetros termodinâmicos

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas  $\Delta H^\circ$  (variação de entalpia),  $\Delta S^\circ$  (variação de entropia),  $\Delta G^\circ$  (variação de energia de Gibbs) (SCHIMMEL, 2008) e  $K_e$  (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O fluxo de energia entre sistema e vizinhança pode ser empregado com critério de espontaneidade. Aqueles em que a energia deixa o sistema ( $\Delta G < 0$ ) são espontâneos, e aqueles em que a energia aporta no sistema ( $\Delta G > 0$ ) são não espontâneos. (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Para uma dada temperatura, a variação da energia de Gibbs pode ser expressa como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

Onde:

$\Delta G$ : variação de energia livre de Gibbs.

$\Delta H$ : variação de entalpia.

T: temperatura.

$\Delta S$ : variação de entropia.

Quando os valores de  $\Delta H_{ads}$  são de até 25 kJ.mol<sup>-1</sup> ou menor, é indicativo de

que seja uma adsorção física. Quando a entalpia assumir valores superiores a 40 kJ.mol<sup>-1</sup>, pode-se inferir que há uma adsorção química (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Segundo Araujo *et al.* (2009) a entropia esta relacionada a ordem-desordem de um sistema, quanto maior a sua entropia, maior será a desordem. A energia de ativação segundo Coutinho *et al.* (2001) para quimissorção é alta e para fisissorção é baixa.

Pode-se correlacionar os parâmetros nas seguintes equações segundo Nascimento *et al.* (2004):

$$\frac{\partial (\ln K_{ads})}{\partial (T^{-1})} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad (10)$$

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad (12)$$

Onde:

R: constante dos gases (8,3144 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>).

Para calcular a energia de ativação, utiliza-se a equação linearizada de Arrhenius. (equação 13)

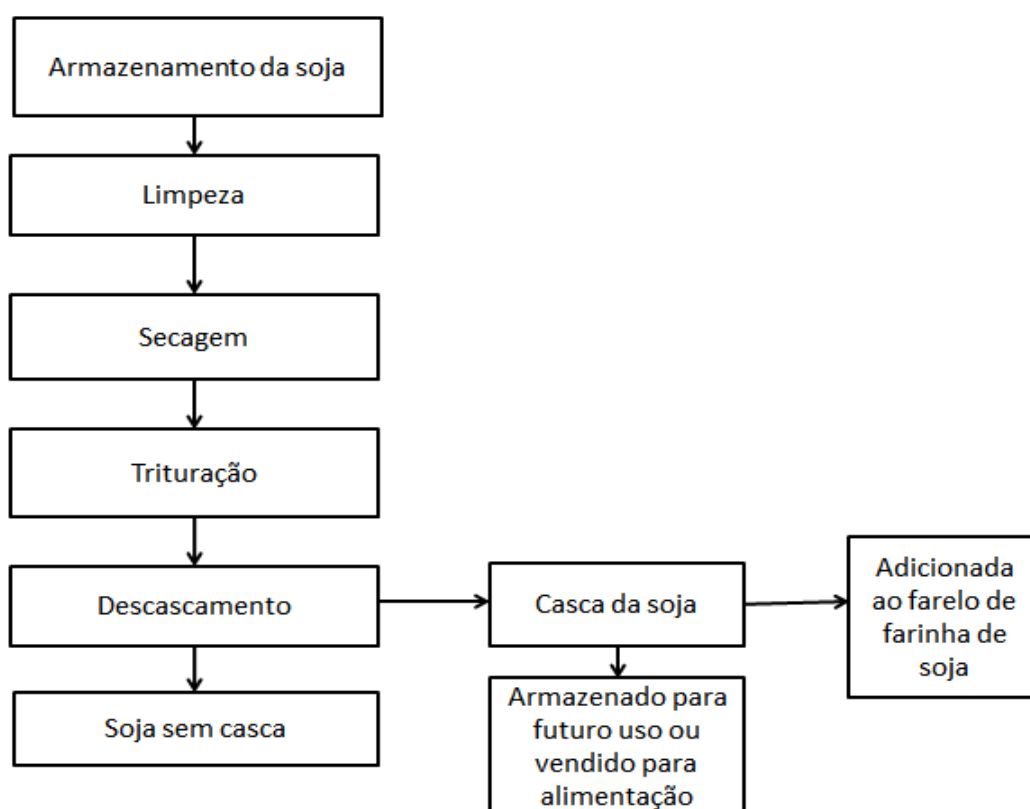
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

### 3.3 Adsorventes

Os adsorventes são substâncias com elevada área superficial e porosidade. Os quatro adsorventes mais utilizados comercialmente, segundo Moreira (2010), são: carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada. No entanto, o uso de materiais adsorventes alternativos no tratamento dos efluentes têxteis tem sido amplamente estudado visto que os materiais utilizados na prática da adsorção têm um custo elevado (FERREIRA, 2013).

### 3.3.1 Casca de soja (*Glycine max L.*)

A produção brasileira de soja alcançou 95.434,6 mil toneladas na safra 2015/16 (CONAB, 2017). Segundo Restle *et al.* (2004), a casca da soja representa de 7 a 8% do peso do grão (Figura 3).



**Figura 3 - Processo de produção de soja.**  
**Fonte: adaptado de Blasi et al. (2000)**

A casca de soja possui grande teor de fibras brutas e matéria seca, como pode ser vista na tabela 1.

Referências	Moreira <i>et al.</i> (2009)	Zambom (2001)	Nery (2007)
Matéria Seca (%)	88,50	90,70	89,00
Fibra Bruta (%)	33,09	42,76	31,72
Cinza (%)	4,98	4,47	4,51

**Tabela 1 - Valor nutricional da casca de soja**

**Fonte: Moreira et al. (2009); Zambom (2001); Nery (2007).**

Na literatura, podemos encontrar algumas pesquisas com a casca de soja sendo o adsorvente, tais como Gong *et al.* (2007), Marshal e Wartelle (2004), e Li *et al.* (2011).

Marshal e wartelle (2004) utilizaram a casca de soja quartenizada adsorvendo os íons arsênio, cromo, dicromato, fosfato e selênio, obtendo resultados mais efetivos que a resina de base celulósica comercial, mais comumente usada nas adsorções dos íons em questão, além da casca de soja quartenizada ter menor custo do que a resina de base celulósica.

Gong *et al.* (2007) utilizou a casca de soja modificada com ácido fosfórico esterificado para adsorver águas residuárias com corante, e os resultados foram efetivos.

Nos estudos de LI *et al.* (2011), foi utilizado a casca de soja sem a fibra digestiva solúvel, para adsorver metais pesados ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Os resultados obtidos foram acima do que os resultados obtidos com as adsorções de levedura e quitosana, mais comumente usados. Além das pesquisas citadas acima, a tabela 2, mostra os resultados de adsorções que utilizaram a soja como adsorvente. Comparando os resultados dos tipos de cascas de soja modificadas utilizadas, é possível concluir que a que utilizou ácido cítrico obtiveram melhores resultados.

ADSORVATO	CASCA DE SOJA	PH FAVORÁVEL	QUANTIDADE ADSORVIDA MÁXIMA	REFERÊNCIA
$\text{Pb}^{2+}$	Modificada (NaOH seguido com ácido cítrico)	7	217 mg g <sup>-1</sup>	JIA <i>et al.</i> (2011)
$\text{CrO}_4^{2-}$ com $\text{Cu}^{2+}$	Não modificada	3 a 5	0,26 e 0,41 mmol g <sup>-1</sup>	MARSHALL & WARTELLE (2006)
	Modificada com ácido cítrico		0,52 e 1,60 mmol g <sup>-1</sup>	
	Dimetiloldihidroxietileno uréia e amina quartenaria		0,75 e 0,63 mmol g <sup>-1</sup>	
	Dimetiloldihidroxietileno uréia		0,67 e 0,19 mmol g <sup>-1</sup>	

Dimetiloldihidroxietileno uréia, amina quaternaria e com ácido cítrico			0,65 e 1,21 mmol g <sup>-1</sup>	
Cu <sup>2+</sup>	Ácido cítrico	4,8	2,44 mmol g <sup>-1</sup>	MARSHALL <i>et al.</i> (1999)
Laranja de acridina (AO)	Esterificada	6	238,1 mg g <sup>-1</sup>	GONG <i>et al.</i> (2008)
Verde de malaquita (MG)			178,5 mg g <sup>-1</sup>	

**Tabela 2 - Comparações de diferentes usos da casca como adsorvente.**

**Fonte: Honorio (2013)**

De acordo com Marshall e Wartelle (2013), com o artigo que visa otimizar a produção de soja modificada pelo ácido cítrico, o método com melhores resultados, não lava-se a casca de soja anteriormente, secando-a por 3 horas a 120°C, colocando-se ácido cítrico (sete parte de ácido cítrico, uma parte de casca pelo peso) por 2,5 h com rotação e depois as cascas deverão ser secas.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Coleta e preparação das amostras

As cascas foram coletadas no município de Clevelândia em uma indústria de óleo de soja. As mesmas foram separadas em dois grupos, em um grupo a casca de soja foi usada sem modificação (in natura), e no outro a casca de soja foi modificada por ácido cítrico.

Para a casca de soja ser modificada por ácido cítrico, foram secas por 3 horas a 120 °C, após a secagem na estufa, sob agitação foi colocado ácido cítrico (7 partes de ácido cítrico para 1 parte de peso da casca) por 2 horas e meia. Logo após as cascas serem embebidas pelo ácido cítrico, foram secas na estufa, segundo metodologia proposta por Marshall e Wartelle (2013).

### 4.2 Meios sintéticos

O corante utilizado neste estudo foi o Laranja Reativo (BF-GR) nome comercial, fornecido pela indústria têxtil Texpal.

O efluente sintético foi preparado pela dissolução em água destilada a partir de uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.3 Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente se deu pelas análises físico-químicas, como determinação de cinzas e matéria seca, pela metodologia do (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Pelas análises no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) feitas nas condições de 4 resoluções e 32 acumulações, ambas na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco .

Foi determinada a quantidade de fibra bruta pelo método Weende conforme (MINEIRO, 2014), com aparelho digestor (Modelo: *Tecnal* TE-149).

### 4.4 Ensaio de adsorção



Os ensaios para avaliação da operação unitária de adsorção foram conduzidos em frascos de Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL da solução com concentração de 40 mg L<sup>-1</sup> de corante e 0,2 g de adsorvente, sob agitação constante (150 rpm) em Incubadora de Bancada, com temperatura de 25 ± 2 °C. O pH das soluções foi ajustado a 3,0 pela adição de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

A quantidade dos corantes adsorvidos e a porcentagem de remoção do corante pela casca de soja foram determinadas, pela diferença entre a concentração inicial do corante e a concentração do corante em equilíbrio no sobrenadante, determinado por leituras de varredura espectroscópicas UV-visível (Modelo: *Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer*). As concentrações finais, foram encontradas a partir da curva de calibração, que se dá pelo gráfico das concentrações versus a absorbância (determinada pelo espectrofotômetro UV-Vis).

Para o cálculo da capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do corante foram utilizadas as equações:

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (14)$$

$$\%Rem = (C_i - C_e) \frac{100}{C_i} \quad (15)$$

Onde:

$q_e$ : Quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (mg g<sup>-1</sup>)

$C_i$ : Concentração inicial do corante (mg L<sup>-1</sup>)

$C_e$ : Concentração de equilíbrio do corante (mg L<sup>-1</sup>)

$V$ : Volume da solução de corante usada (L)

$W$ : Massa de adsorvente (g)

#### 4.4.1 Modelagem cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em frascos de erlenmeyer com 250 mL de capacidade com um volume de corante de 50 mL e massa de adsorvente de 0,2 g. Foram preparadas soluções padrões com duas concentrações iniciais (20, 40 mg L<sup>-1</sup>).

A adsorção dos corantes foi avaliada para um tempo de 24 horas; alíquotas de 3 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, para análise da concentração da solução corante remanescente.

A cinética do processo de adsorção do corante foi modelada utilizando equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

#### 4.4.2 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção do corante em casca de soja foram utilizadas diferentes concentrações iniciais de corante (10, 30, 50 mg L<sup>-1</sup>), com volume de 50 mL e massas constantes de adsorvente (200 mg) a 150 rpm. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, foram aplicados nos dados experimentais da adsorção obtidos.

#### 4.4.3 Parâmetros termodinâmicos

Foram estudadas diferentes temperaturas: 30, 35, 40, 45°C; foram utilizadas diferentes concentrações iniciais (10 a 50 mg L<sup>-1</sup>), com volume de 50 mL e massas constantes de adsorvente (200 mg) a 150 rpm.

#### 4.4.4 Avaliação da ANOVA na comparação dos adsorventes da casca de soja normal e modificada

Foram avaliadas as adsorções para 20 e 40 mg L<sup>-1</sup> de corante utilizando a ANOVA e teste de tukey.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do adsorvente

#### 5.1.1 Fibra Bruta, cinzas e matéria seca.

Na tabela 3, podemos ver a porcentagem de cinzas, matéria seca e fibras brutas na casca soja.

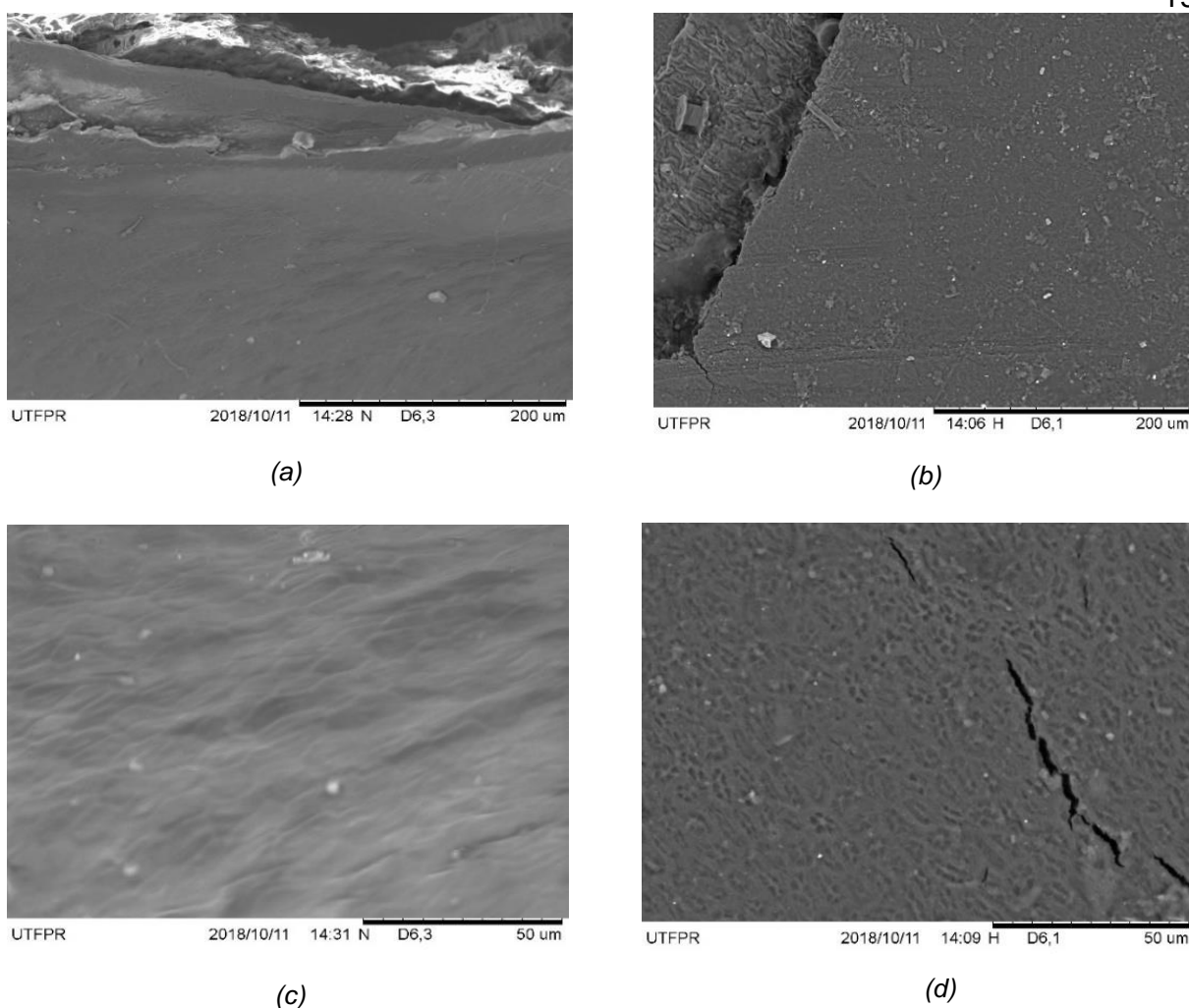
	Cinzas (%)	Matéria seca (%)	Fibras (%)
In natura	4,22	69,08	22,41
Modificada	1,95	81,49	38,00

**Tabela 3 – Valor nutricional da casca de soja**

A casca de soja possui alto teor de fibras, matéria seca e se assemelha muito aos resultados de outros pesquisadores (fibra: 33,09; 42,76 e 31,72 %; matéria seca: 88,50; 90,70 e 89,00 %; cinza: 4,98; 4,47 e 4,51%). Porém ao comparar entre a casca de soja in natura e modificada, a modificada possui maior teor de fibras e matéria seca. O alto teor de fibras brutas da casca de soja, caracteriza-a como um bom adsorvente para o corante reativo, pois segundo Al-Degs *et al.* (2007) o corante reativo é primeiro adsorvido pela celulose, e logo após, ocorre uma ligação covalente entre o corante reativo e a fibra.

#### 5.1.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada na casca de soja in natura e modificada, para observar a porosidade da superfície (figura 4)

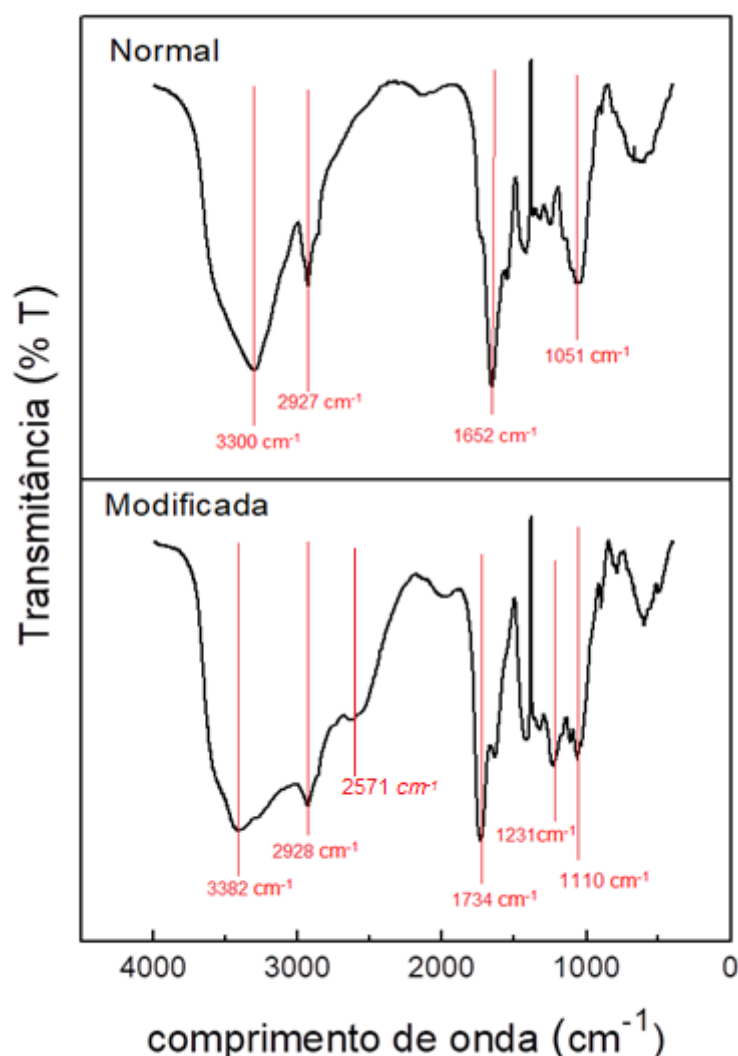


**Figura 4 - MEV da casca de soja (a) In natura 100x (b) Modificada 100x (c) In natura 1200x (d) Modificada 1200x**

Para a casca de soja in natura (Figura 4a e c) percebe-se uma estrutura lisa e sem poros, o que pode indicar uma superfície com poucas possibilidades de interação adsorvente-adsorvato. Observando as Figuras 4b e d, a casca de soja modificada apresenta uma maior rugosidade, o que mostra que houve alteração morfológica da casca de soja quando modificada com ácido cítrico, demonstrando pelas figuras do MEV ser mais promissora na interação adsorvato adsorvente.

#### 5.1.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectro de FTIR para a casca de soja normal e modificada. (figura 5)



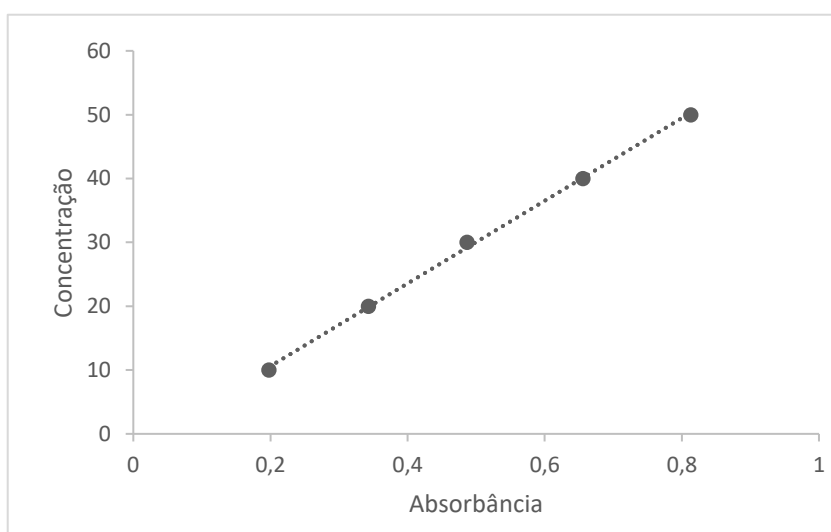
**Figura 5 Espectro do Infravermelho da casca de soja normal e modificada**

As bandas de 3000 a 3400 cm<sup>-1</sup> podem estar associadas a deformação axial de OH em ligação hidrogênio intermolecular, em 2571 cm<sup>-1</sup> à deformação axial de OH, 2927 e 2928 cm<sup>-1</sup> à deformação axial de CH que pode compor a celulose e hemicelulose. Em 1652 cm<sup>-1</sup> da casca de soja (in natura) refere-se ao grupo carboxílico e 1734 cm<sup>-1</sup> da casca de soja modificada a deformação axial de C=O, relacionados a grupos carboxílicos da pectina. 1051, 1231 e 1110 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionado a ligação CO. (MANRICH *et al.*, 2013; SILVERSTEIN *et al.*, 2007)

## 5.2 Ensaio de adsorção

### 5.2.1 Curva de calibração

A curva de calibração foi feita a partir de diferentes concentrações do corante laranja reativo BF-GR, no comprimento de onda de 491 nm, feito anteriormente a varredura, para encontrar o comprimento de onda em que deveria ser feito as leituras.

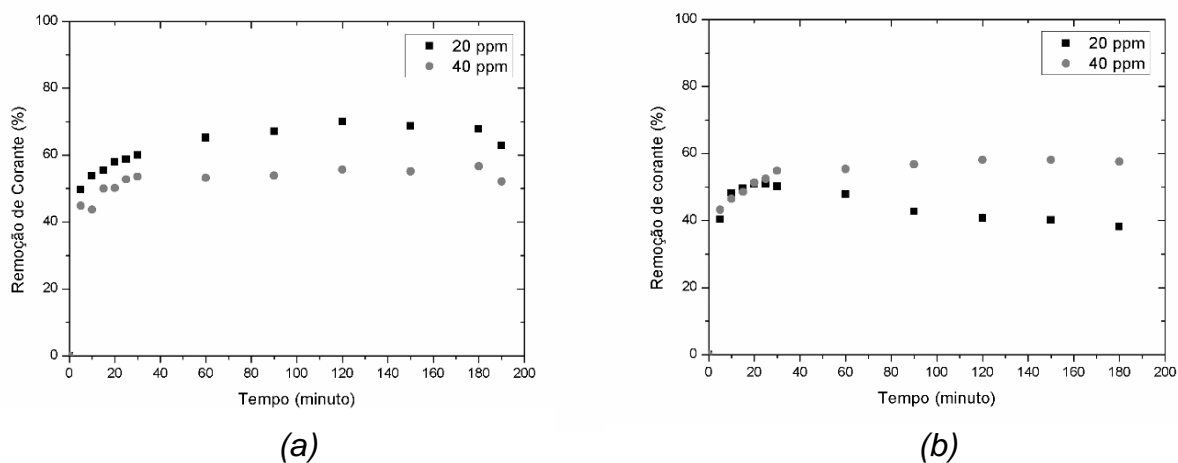


**Figura 6 - Curva de calibração**

O  $R^2$  foi de 0,999, por tanto é confiável seguir de base para os estudos de adsorção, onde a curva de calibração possibilita encontrar a concentração a partir da absorbância pela equação linear do gráfico.

### 5.2.2 Ensaio da cinética de adsorção

Após realizar os ensaios cinéticos de adsorção do corante Laranja Reativo BF-GR, o equilíbrio do processo foi estipulado para ambas as concentrações da casca de soja in natura e modificada em 120 minutos. (Figura 7)



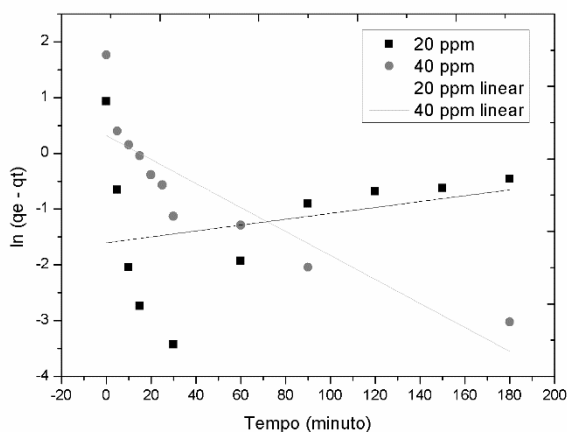
**Figura 7 - Ensaio cinético de adsorção da casca de soja (a) in natura e (b) modificada**

A remoção de ambos foram acima de 40%, comparando com o artigo de Santos e Rocha (2014), que utilizou a pinha de *Pinus taeda* para adsorver o corante Laranja Reativo GF-BR, que teve a remoção máxima de 4,95 mg de corante/ g de adsorvente, sendo que a remoção máxima da casca de soja in natura foi de 5,66 mg g<sup>-1</sup> e a casca de soja modificada 5,55 mg g<sup>-1</sup>. Demonstrando ter tido resultados satisfatórios na remoção, quando comparado.

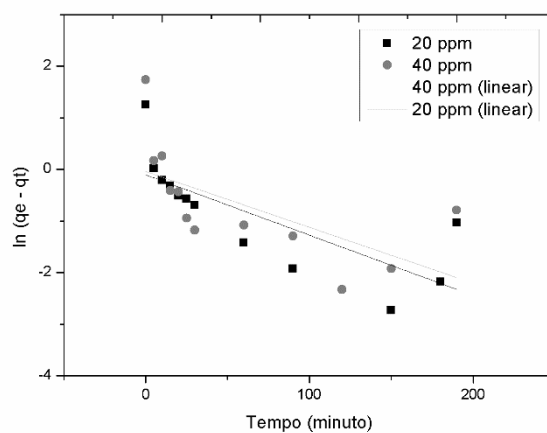
Após os ensaios cinéticos serem feitos, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustado nos dados conforme na tabela 4 e na figura 8.

	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
In natura	20	0,20	0,005	0,7826	20	1,90	-0,750	0,9961
	40	1,37	0,021	0,0073	40	5,89	-0,013	0,9980
Modificada	20	0,90	-0,012	0,5824	20	3,34	0,057	0,9958
	40	0,96	-0,011	0,4088	40	5,51	7,75x10 <sup>-03</sup>	0,9973

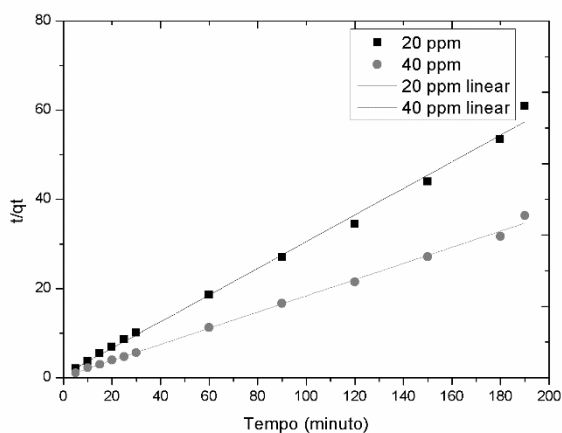
**Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção do corante Laranja Reativo**



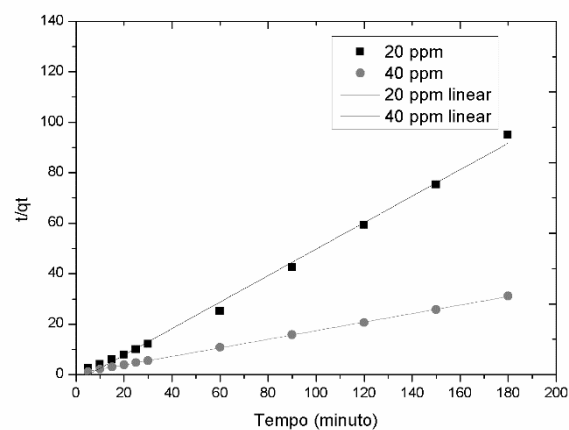
(a)



(b)



(c)



(d)

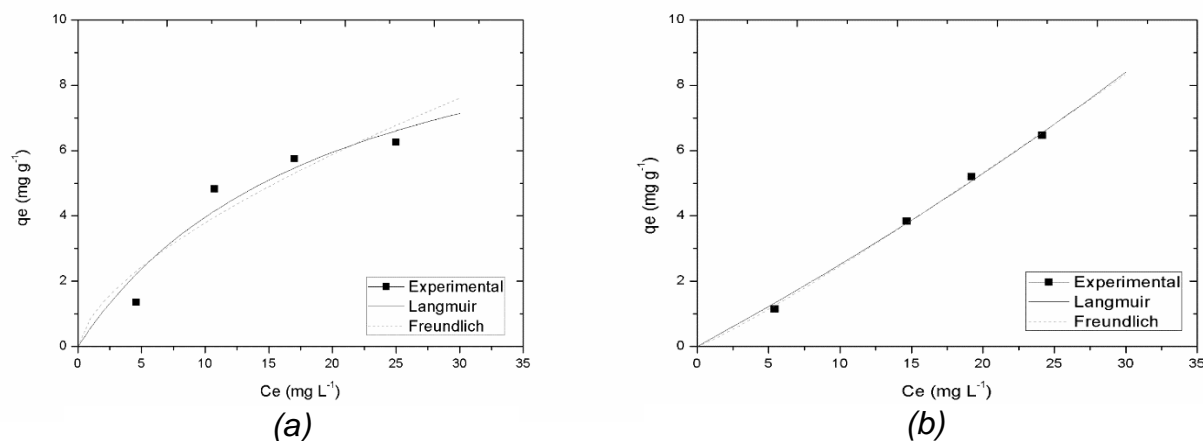
**Figura 8 – Pseudo-primeira ordem da (a) casca de soja in natura e (b) casca de soja modificada; Pseudo-segunda ordem da (c) casca de soja in natura e (d) casca de soja modificada**

Analisando-se os parâmetros, o que melhor representa a cinética de adsorção foi a pseudo-segunda ordem, tanto na casca de soja in natura quanto na casca de soja modificada, além do  $R^2$  de todas de pseudo-segunda ordem serem acima de 0,99, o  $q_e$  experimental (2,5, 5,79, 3,5 e 5,6  $\text{mg g}^{-1}$ ) de todas foram mais próximas do  $q_e$  teórico, sugerindo ser de pseudo-segunda ordem. Segundo Atkins e Paula (2008) na reação de pseudo-segunda ordem a concentração diminui com menos rapidez do que em uma reação de pseudo-primeira ordem, mesmo com a mesma velocidade inicial.



### 5.2.3 Isotermas de adsorção

A adsorção do corante Laranja Reativo na casca de soja in natura e modificada, foram avaliadas pelos dados experimentais obtidos na concentração de equilíbrio e isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustados. (Figura 9)



**Figura 9 – Isotherma de adsorção das cascas de soja (a) in natura e (b) modificada**

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich são apresentados na tabela 5

	Langmuir			Freundlich		
	$R^2$	$K$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$	$F_r$ ( $L\ mg^{-1}$ ) <sup>1/m</sup>	$N_f$
In natura	0,9851	0,049843	11,9090	0,9258	0,8766	1,5745
Modifi- cada	0,9780	0,004868	49,1180	0,9989	0,1921	0,9022

**Tabela 5 - Parâmetros a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich**

Comparando-se os resultados da tabela 5, para a adsorção com casca de soja in natura, o método que mais se ajustou a adsorção foi a de Langmuir e para a casca de soja modificada a isoterma de Freundlich obteve um melhor ajuste, pois obtiveram o  $R^2$  maior, de acordo com Atkins e Paula (2008) a isoterma de adsorção segue a isoterma de Langmuir, quando em cada sitio apenas uma molécula o ocupa, não tendo

interferência de vizinhos, a adsorção seguir a isoterma de Freundlich significa que diferente da de Langmuir, ela tem interferência da vizinhança.

#### 5.2.4 Termodinâmica

A partir dos resultados obtidos, sobre a capacidade de adsorção do corante Laranja Reativo BF-GR em casca de soja modificada e in natura, nas temperaturas de 25, 35 e 40 °C, foram determinados a energia de Gibbs para cada temperatura pela equação 12, entalpia e entropia pelas equações 10 e 11. (tabela 6)

T (K)	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
298,15	- 2523,08			
308,15	- 3229,65	14142	56,047	14233,57
313,15	- 3327,25			

(a)

T (K)	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
298,15	- 1472,15			
308,15	- 3389,27	18630	68,492	19409,03
313,15	- 2191,47			

(b)

**Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante Laranja Reativo BF-GR na casca de soja (a) in natura e (b) modificada**

Por meio dos valores obtidos, é possível observar que a energia livre de Gibbs, apresentou valores negativos tanto para a casca de soja in natura quanto para a modificada, físico-quimicamente implicando que a adsorção ocorre de forma espontânea, sendo termodinamicamente favorável.

O valor obtido de  $\Delta H$  para ambos, foi positivo e acima de 40 kJ mol<sup>-1</sup> indicando que a adsorção é química para a adsorção na casca de soja in natura e modificada, o valor de  $\Delta S$  para ambas foram positivas, indicando um sistema com maior desordem. A energia de ativação foi alta em ambas, indicando que é adsorção química, afirmando o que foi indicado nos resultados da entalpia.

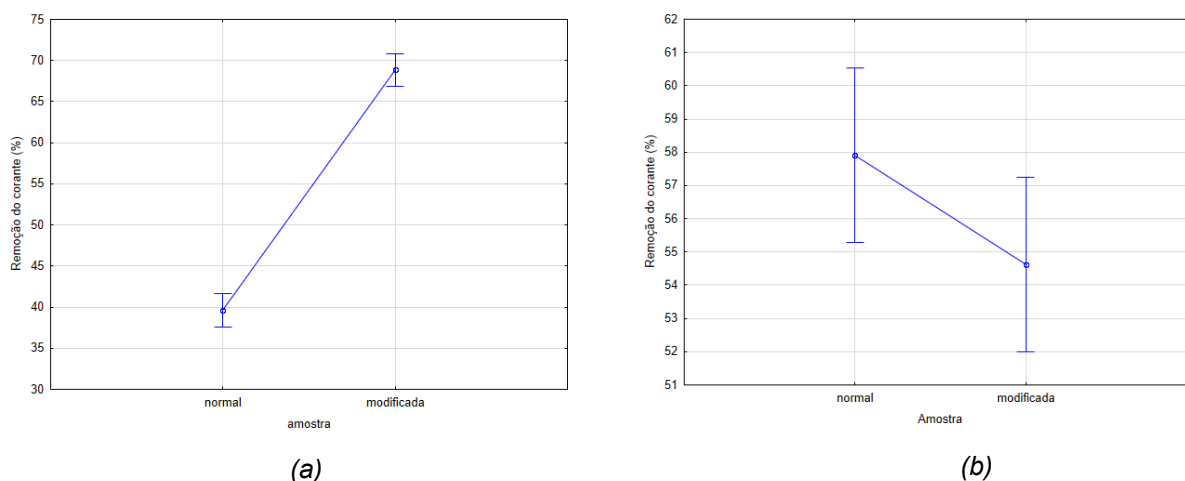
### 5.2.5 Teste de Tukey

A partir dos resultados obtidos da adsorção do corante Laranja Reativo BF-GR na casca de soja in natura e modificada, foi utilizado a ANOVA e teste de tukey para comparação entre a adsorção da casca de soja in natura e a modificada, para 20 e 40 mg L<sup>-1</sup> com nível de significância igual a 0,05. (tabela 7)

	20 (mg L <sup>-1</sup> )	p	40 (mg L <sup>-1</sup> )	p
In natura	40,08 ± 1,01 <sup>a</sup>	0,00001	58,07 ± 0,22 <sup>a</sup>	0,07076
Modificada	68,75 ± 0,79 <sup>b</sup>		55,16 ± 1,68 <sup>a</sup>	

**Tabela 7 - Teste de tukey para comparação de desempenho da adsorção da casca de soja in natura e modificada**

A partir do valor p e da figura 5, é possível observar que para adsorção em concentrações menores (20 mg L<sup>-1</sup>), há diferença estatística significativa entre a casca de soja in natura e modificada, sendo a modificada com maior porcentagem de remoção do corante Laranja Reativo BF-GR. Porém em concentrações maiores (40 mg L<sup>-1</sup>), não há diferença estatística significativa.



**Figura 10 - Teste de tukey para (a) 20 e (b) 40 mg L<sup>-1</sup> comparando a adsorção da casa de soja in natura e modificada**

A diferença significativa no ensaio de adsorção de concentração 20 mg L<sup>-1</sup> pode se dar por causa da diferença de porcentagem de fibras, sendo a modificada maior, a superfície da caca de soja, sendo a modificada mais rugosa e/ou por causa das bandas da casca de soja modificada na área da ligação CO possuir bandas mais

intensas, indicando ser uma ligação maior. e apresentou uma banda a mais de estiramento axial OH.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adsorção é um método utilizado pela adesão de partículas de um fluido a uma superfície sólida, os adsorventes mais utilizados são o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, porém devido ao alto custo, há uma grande procura de adsorventes alternativos. A casca de soja possui algumas pesquisas como adsorventes, sendo um adsorvente promissor, tanto pelos resultados das pesquisas, quanto pelo baixo custo e fácil acesso no país.

As cascas de soja in natura e modificada foram caracterizadas através dos teores de umidade (30,92 e 18,50%), fibra bruta (22,41 e 38%), cinzas (4,22 e 1,95%) e matéria seca (69,08 e 81,49%); MEV sendo a casca de soja modificada a mais rugosa; IFTR com bandas características de ligações OH, CH, C=O e CO, sendo a maior diferença visível entre os espectros, as bandas de ligações CO (entre 1110 a 1230  $\text{cm}^{-1}$ ), em que o espectro da casca de soja modificada apresenta bandas mais intensas e a deformação axial de OH presente em 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Nos ensaios de adsorção cinética os resultados de ambas foram acima de 40% da concentração inicial do corante sendo melhores ajustadas no modelo de pseudo-segunda ordem. Nos ensaios de adsorção da isoterma, a casca de soja in natura foi melhor ajustada pela isoterma de Langmuir e para a casca de soja modificada foi a de Freundlich. Para os parâmetros termodinâmicos, as energias de Gibbs tanto para in natura quanto para modificada obtiveram valores negativos, os valores da entalpia foram acima de 40  $\text{kJ mol}^{-1}$ , os valores da entropia foram positivos, a partir dos resultados termodinâmicos podemos concluir que as cascas de soja tanto in natura quanto modificada adsorvem espontaneamente, sendo a adsorção química.

A casca de soja demonstrou ser um ótimo adsorvente, sendo a casca de soja modificada mais eficiente em concentrações menores (20  $\text{mg L}^{-1}$ ), sendo comprovado estatisticamente, porém em altas concentrações (40  $\text{mg L}^{-1}$ ) não há diferença estatísticas entre a casca de soja in natura e modificada.

## 7 ATIVIDADES FUTURAS

- Trabalhar com outros corantes;
- Aplicar diferentes modificações na casca de soja;
- Avaliar a casca de soja em processo contínuo;
- Testes em concentrações abaixo de 5 mg L<sup>-1</sup>.

## REFERÊNCIAS

ABIT. **Perfil do Setor:** dados gerais do setor atualizado em 2017, referentes ao ano de 2016 (estimativa). 2017

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N.; WALKER, G. M. **Competitive adsorption of reactive dyes from solution:** Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 128, p. 163–167, 2007.

ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES M. L.; BARROS, M. A. S. D. **Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada.** *Scientia Plena* Vol. 5, Nº 12. 2009

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química.** Ed. 8. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2008

BLASI, D. A.; TITGEMEYER, E. C.; DROUILLARD, J.; PAISLEY, S.; BROUK, M. J. Soybean Hulls, **Composition and Feeding Value for Beef and Dairy Cattle**, Kansas State University, Jan de 2000.

BNDES. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação.** Rio de Janeiro, 2009.

COGO, M. C. **Estudo de Caracterização e Disposição dos Resíduos de uma Indústria Têxtil do Estado do Rio Grande do Sul.** 2011. 42. UFRGS, 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **A produtividade da soja: análise e perspectivas.** Brasília :Conab, 2016.

COUTINHO, B. M. F; GOMES, S. A; TEIXEIRA, G. V. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno,** *Química Nova*, vol 24, nº 6, 808-818, 2001

CUNHA, J.F. **Tratamento de efluentes têxteis através do processo de adsorção em adsorventes de baixo custo** – uma revisão. 2009. 57f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.  
**e perspectivas.** Brasília – DF, 2017.

FERNANDES, A. C. P.; CUNHA, D. V.; CRAVEIRO, I, P, C.; PEREIRA, J. R. Q. R. P.; – **Adsorção de efluentes têxteis** – 2010 - [https://web.fe.up.pt/~projfeup/cd\\_2010\\_11/files/AMB101\\_relatorio.pdf](https://web.fe.up.pt/~projfeup/cd_2010_11/files/AMB101_relatorio.pdf) - acesso em: 21 de out. 2017

FERREIRA, F.T. **adsorção do corante Amarelo Tartrazina utilizando carvão ativado e casca de arroz.** 2013. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2013.

GOMES, L.L. **Adsorção como alternativa para dessulfurização profunda da gasolina brasileira: ESTUDO PARA REMOÇÃO DO BENZOTIOFENO**. 2010. 58f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

GONG, R.; SUN, J.; ZHANG, D.; ZHONG, K.; ZHU, G. **Kinetics and thermodynamics of basic dye sorption on phosphoric acid esterifying soybean hull with solid phase preparation technique**. Elsevier, Volume 99, Issue 10, p. 4510-4514, July 2008.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes Têxteis**. Quim. Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.

HIRATUKA, C.; VIANA, C.; ARAÚJO, R. D.; MELLO, C. H.; ULHARUZO, C. G. – **Relatório de acompanhamento setorial: têxtil e confecção Volume I – 2008** - <http://www.abdi.com.br/Estudo/textil%20e%20confeccao%20junho%202008.pdf> – acesso em: 21 de set. 2017

HONORIO, J. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. 2013. 129f. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** 4ª ed. São Paulo: 2008.

LI, J.; CHEN, E.; SU, H.; TAN, T. **Biosorption of Pb<sup>2+</sup> with Modified Soybean Hulls as Absorbent** – Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 19(2), p. 334-339, 2011.

MANRICH, A.; MARCONCINI, J. M.; MARTIN, A. R.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M. A. **Caracterização térmica e estrutural da casca de soja**. ABEQ. Foz de Iguaçu – PR – 2013.

MARSHAL, W. E. WARTELLE, L.H. **An anion exchange resin from soyben hulls** - Journal of Chemical Technology and Biotechnology - New Orleans, LA 70179-0687, USA –Volume 79, Issue 11, p. 1286 – 1292. nov. de 2004

MENDA, M. – **Corantes e pigmentos** – 2011 - [http://www.crq4.org.br/quimicaviva\\_corantespigmentos](http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos) - acesso em: 19 de set. 2017.

MINEIRO, S.A.L. **Fibra Alimentar: composição, métodos e implicações alimentares**. 2014. 97f – Dissertação de mestrado – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

MOREIRA, D.R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 79f. Dissertação – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010

MOREIRA, I.; MOURINHO, F. L.; CARVALHO, P. L. O.; PAIANO, D.; PIANO, L. M.; KURODA JUNIOR, I. S. **Avaliação nutricional da casca de soja com ou sem complexo enzimático na alimentação de leitões na fase inicial** R. Bras. Zootec., v.38, n.12, p.2408-2416, 2009



NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NERY, L. R.; ALBINO, L. F. T.; ROSTAGNO, H. S.; CAMPOS, A. M. A.; SILVA, C. R. **Valores de energia metabolizável de alimentos determinados com frangos de corte**. R. Bras. Zootec., v.36, n.5, p.1354-1358, 2007

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 93f. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PIANCÓ, R. **Tipos de tecido: plano x tecido malha**. 2016 <http://www.audaces.com/tipos-de-tecido-plano-x-tecido-malha/> - acesso em: 23 de set. 2017

PORTO, A.E.B; SCHOENHALS, M. **Tratamento de efluentes, reuso de água e legislação aplicada em lavanderia têxtil industrial**. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 10, n. 2, p. 068-080, mar./abr. 2013

RESTLE, J.; FATURI, C.; ALVES FILHO, D. C.; BRONDANI, I. L.; SILVA, J. H. S.; FERREIRA, J. J. **Substituição do Grão de Sorgo por Casca de Soja na Dieta de Novilhos Terminados em Confinamento**, R. Bras. Zootec., v.33, n.4, p.1009-1015, Out de 2004.

SANTOS, W. S., ROCHA, R. D. C. **Utilização de adsorventes naturais (pinha de *pinus taeda*) no processo de remoção do corante laranja reativo**. 2014

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qq em carvão ativado comercial**. 2008. 99f. Dissertação – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**: 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

SOUZA, A.F., ROSADO, F.R. **Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis**. Revista em Agronegócios e Meio Ambiente, v.2, n.1, p. 121-139, jan./abr. 2009.

VERMA, DASH, BHUNIA. **Uma revisão na tecnologia de coagulação química/floculação para remoção de cor dos efluentes têxteis**. Journal of Environmental Management, v. 93, p. 154-168, 2012.

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