

## **II-142 – ADSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL BORDÔ-16 EM BIOSSORVENTE ORIUNDO DA CASCA DE LARANJA MODIFICADO COM HCL**

### **Fernando Fernandes Vieira<sup>(1)</sup>**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

### **Ketyla Karla Rodrigues do Nascimento**

Doutoranda em Engenharia Ambiental na Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

### **Marcello Maia de Almeida**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

### **Geralda Gilvânia Cavalcante**

Professora Doutora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

### **Carlos Antônio Pereira de Lima**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Juvêncio Arruda, S/N, Campus Universitário - Bodocongó - Campina Grande – PB - CEP: 58429-60 – Brasil – Tel: (83) 3315-3311 - e-mail: [fernanvieira@gmail.com](mailto:fernanvieira@gmail.com)

### **RESUMO**

O lançamento de águas residuárias industriais em corpos aquáticos, sem o devido tratamento, pode causar danos severos ao meio ambiente e à saúde humana. O objetivo deste estudo é avaliar a viabilidade do biossorvente oriundo de casca de laranja, modificado com ácido clorídrico - HCl, para remoção de corantes têxteis. No estudo da adsorção realizou-se um planejamento fatorial 2<sup>4</sup> completo, analisando-se a influência das variáveis massa, concentração inicial, pH da solução e tempo de contato, na quantidade de adsorvida (qt) e no percentual de remoção (%Remoção). A quantidade adsorvida apresentou maiores valores para condições de maior concentração inicial e maior tempo de contato. O percentual de remoção apresentou melhores resultados com maior massa de biossorvente e menor valor de pH. O biossorvente utilizado é um resíduo promissor para a adsorção do corante bordô-16.

**PALAVRAS-CHAVE:** Corantes, Planejamento Experimental, Rejeito.

### **INTRODUÇÃO**

O lançamento de águas residuárias industriais em corpos aquáticos, sem o devido tratamento, pode causar danos severos ao meio ambiente e a saúde humana (Mostafa, 2015; Santos et al., 2017).

O setor têxtil tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente no que se reporta ao tratamento de seus efluentes, pois, os mesmos são de alta complexidade, possuem diferentes composições físicas e químicas, grande diversidade de corantes sintéticos, se tornando um efluente com grande carga poluente (Martins et al., 2011).

Esse tipo de efluentes comprometem a atividade fotossintética nos sistemas hídricos, pois, restringem a penetração da radiação solar, diminuindo o nível de oxigenação do meio, além de serem bioacumulativos, tóxicos e carcinogênicos (Holanda et al., 2015).

Muitos métodos físicos, químicos e biológicos têm sido estudados para a remoção de corantes dos efluentes, incluindo floculação, filtração de membrana, oxidação fotocatalítica, tratamentos biológicos e adsorção. No entanto, a natureza recalcitrante dos corantes, a sua resistência à digestão aeróbia e estabilidade para a luz e agentes oxidantes dificultam a seleção de um método adequado para sua remoção (Durán-Jiménez et al., 2014).

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluida para uma fase sólida. É um método atraente para a remoção de contaminantes de efluentes, condicionado a um sistema de adsorção foi projetado corretamente, isto resultará em um efluente tratado de alta qualidade. (Gil et al., 2011; Nascimento et al., 2014).

O emprego da adsorção tem sido considerado superior a outras técnicas para tratamento de efluentes em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projetos e facilidade de operação. (SOUZA et al., 2012; Barrios-Ziolo et al., 2015).

Devido ao elevado custo do carvão ativado, novas pesquisas têm buscado por biossorventes alternativos, como resíduos agroindustriais, porque são abundantes, biodegradáveis, de baixo custo e eficientes na adsorção de corantes (Holanda et al., 2012; Nascimento et al., 2013; Santhi et al., 2016).

## **OBJETIVO**

Produzir um adsorvente a partir da casca da laranja, realizar a ativação química do mesmo e avaliar a aplicação para remoção de corantes têxteis.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A matéria-prima utilizada no estudo foi a casca da laranja, do tipo pêra (*Citrus sinensis L. osbeck*). A parte da polpa da fruta não foi utilizada, sendo objeto de estudo, apenas a casca da laranja, estas, foram selecionadas visualmente por sua cor, consistência e grau de maturação.

As laranjas foram inicialmente lavadas com água de abastecimento e posteriormente, com água destilada, cortadas em quatro partes no sentido longitudinal da fruta. Posteriormente, as cascas foram cortadas em tamanhos aproximadamente iguais, de 1,0 cm<sup>2</sup> e levadas para secagem em uma estufa com circulação de ar forçada, com velocidade de 1,5 m.s<sup>-1</sup>, na temperatura de 80° C por um período de tempo de 24 horas. O material seco, foi triturado e após esse processo, o material triturado foi separado em peneiras com a finalidade de obter um material com granulometria inferior a 2,36 milímetros.

Para a ativação química, o material seco e triturado foi colocado em contato com uma solução de ácido clorídrico - HCl 0,1 molar numa proporção de 1 grama do material para 100 ml da solução ácida por 24 horas em repouso. Após as 24 horas foi realizada a separação e o material retido na peneira foi lavado com água destilada por repetidas vezes, até que o teste de cloretos, com nitrato de prata - AgNO<sub>3</sub>, fosse negativo. O material resultante dessa etapa foi levado para estufa para realização da secagem nas mesmas condições operacionais da secagem inicial com o material *in natura*.

Como adsorvato, foi utilizada uma solução do corante direto bordô – 16, da marca Tupy. A determinação da concentração do corante na amostra foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular em espectrofotômetro. Foi determinado o comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação, mediante varredura no espectro na faixa de 400 a 700 nm, sendo 520nm o comprimento que apresentou maior absorção. Após essa etapa, foi construída a curva de calibração utilizando soluções do corante em estudo, com diferentes concentrações, num intervalo de 0 a 200 mg.L<sup>-1</sup>.

Com a finalidade de otimizar o processo de adsorção, foi aplicado o planejamento fatorial completo com 4 variáveis independentes, massa de adsorvente, concentração inicial da solução, pH da solução e tempo de contato. A eficiência do adsorvente obtido através da casca de laranja foi medida através da quantidade adsorvida (qt) e do percentual de remoção (R%) do corante, sendo estas, as variáveis de resposta dos experimentos.

Na Tabela 1, podem ser observados os valores reais e codificados das variáveis independentes aplicadas no planejamento experimental. As influências das variáveis foram avaliadas utilizando a análise estatística com o software MINITAB.

**Tabela 1 : Valores reais e codificados das variáveis aplicadas no planejamento experimental**

| FATORES                            | NÍVEL |     |     |
|------------------------------------|-------|-----|-----|
|                                    | -1    | 0   | +1  |
| MASSA (g)                          | 0,2   | 0,3 | 0,4 |
| CONCENTRAÇÃO (mg L <sup>-1</sup> ) | 100   | 150 | 200 |
| pH                                 | 4     | 5   | 6   |
| TEMPO DE CONTATO (min)             | 20    | 30  | 40  |

Os ensaios de adsorção foram realizados com as condições estabelecidas através do planejamento experimental. Os erlenmeyers contendo 25 mL da solução de corante com concentração entre 100 e 200 mg.L<sup>-1</sup>, pH entre 4,0 e 6,0 e massa de adsorvente variando entre 0,2 e 0,4 g foram colocadas sob agitação de 60 rpm por 20 a 40 minutos. As amostras líquidas foram retiradas ao final do tempo e separadas da fase sólida por meio de peneiras. O material sobrenadante foi centrifugado, em centrífuga da marca Fanem, modelo 206, a uma velocidade de rotação de 2000 rpm durante 20 minutos para a sedimentação dos sólidos em suspensão. A concentração remanescente de cada amostra foi determinada por meio da leitura de absorbância em espectrofotômetro.

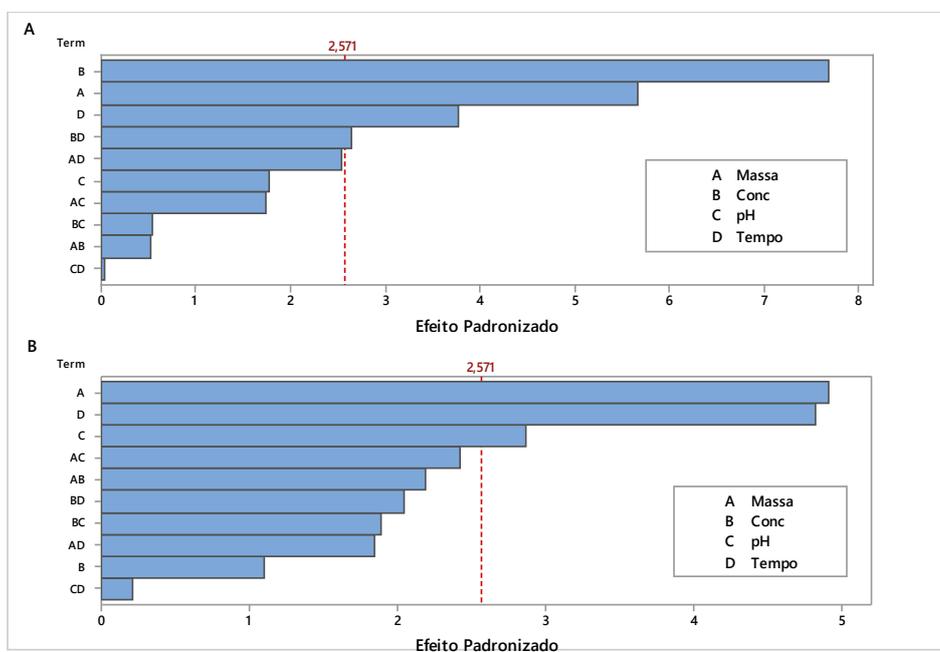
A quantidade de material adsorvido foi calculada pela Equação 1 e o percentual de remoção pela Equação 2:

$$q_t = \frac{(c_i - c_f) \times V}{m_{ads}} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (2)$$

## RESULTADOS

Por meio dos gráficos de Pareto, indicados na Figura 1, são apresentadas as influências das variáveis independentes nas variáveis resposta quantidade adsorvida ( $q_t$ ) (Figura 1A) e Percentual de redução (%R) (Figura 1B), respectivamente.



Observa-se que entre as variáveis independentes, com exceção do pH, as demais são estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para a resposta  $q_t$ . Já para a resposta redução, a variável concentração não apresentou relevância do ponto de vista estatístico, sendo as variáveis tempo, massa e pH

estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95%. Na Tabela 2 são apresentados os efeitos das variáveis independentes para as variáveis resposta qt e redução.

**Tabela 2: Efeitos das variáveis independentes na variável resposta qt e %R**

| qt           |        |              |                   |         |         |     |
|--------------|--------|--------------|-------------------|---------|---------|-----|
| Termo        | Efeito | Coefficiente | EP de Coeficiente | Valor-T | Valor-P | VIF |
| Constante    |        | 6,657        | 0,136             | 48,93   | 0,0000  |     |
| Massa        | -3,241 | -1,621       | 0,148             | -10,93  | 0,0000  | 1   |
| Concentração | 4,013  | 2,006        | 0,148             | 13,53   | 0,0000  | 1   |
| Tempo        | 1,929  | 0,964        | 0,148             | 6,5     | 0,0000  | 1   |
| R%           |        |              |                   |         |         |     |
| Constante    |        | 49,897       | 0,74              | 67,45   | 0,000   |     |
| Massa        | 8,144  | 4,072        | 0,806             | 5,05    | 0,000   | 1   |
| pH           | -7,396 | -3,698       | 0,806             | -4,59   | 0,000   | 1   |
| Tempo        | 13,03  | 6,515        | 0,806             | 8,08    | 0,000   | 1   |

Para a resposta qt, a concentração inicial e o tempo apresentaram efeito positivo. Esse comportamento evidência que, com o aumento da concentração da solução, eleva-se a quantidade de corante adsorvido, essa condição se dá devido à saturação da solução de corante que facilita o processo de adsorção condicionado à maior disponibilidade de moléculas de corante no meio e o maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Antunes et al. (2018), relataram comportamento semelhante para adsorção de corante azul de metileno em casca de abacaxi.

A variável massa apresentou efeito negativo para a resposta qt, indicando que no menor nível da variável, a quantidade adsorvida foi maior, pois, com o aumento da massa de 0,2 para 0,4 g, houve uma diminuição de 45,9% na quantidade adsorvida, ou seja, ocorre um subaproveitamento do material biossorvente.

Rocha et al. (2012), avaliaram a adsorção do corante reativo cinza BF-2R em mesocarpo de coco verde e obtiveram resultados semelhantes, onde, aumentando a massa de 0,1 para 0,3 g ocorreu uma redução quantidade adsorvida de 45%. Nascimento et al. (2013), avaliaram a adsorção do corante reativo cinza BF-2R em casca de laranja e obtiveram resultados semelhantes, onde, aumentando a massa de 0,25 para 0,75 g ocorreu uma redução quantidade adsorvida de 50,7%.

A análise estatística da resposta redução (R%), mostra que a variável massa apresentou efeito positivo, indicando que o incremento da massa de biossorvente, eleva o percentual de redução da concentração de corante. Esse comportamento pode ser justificado devido à maior quantidade de sítios ativos disponíveis no meio.

Antunes et al. (2018), relataram o mesmo comportamento no estudo da remoção do corante azul de metileno em casca de abacaxi. Os autores afirmam que o percentual de remoção (R%) é diretamente proporcional a massa de adsorvente, enquanto que a quantidade adsorvida (qt) é inversamente proporcional.

A variável pH apresentou efeito negativo para ambas as respostas avaliadas, indicando que, em condições de maior concentração de íons H<sup>+</sup>, ocorre um aumento na capacidade adsorvente. Do ponto de vista estatístico a variável só é importante para o percentual de redução, não apresentando influência estatística para a quantidade adsorvida. O pH é um parâmetro de grande importância, no aspecto físico, no estudo da adsorção de corantes, pois, afeta a carga superficial do adsorvente, logo, a mudança de pH da solução, afeta o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais nos sítios ativos da superfície adsorvente.

Asfaram et al. (2014), estudaram a adsorção do corante direto vermelho-12B em casca de alho e na avaliação da influência do potencial hidrogeniônico obtiveram resultados semelhantes, onde, a capacidade de adsorção foi elevada em soluções com menor pH.

## CONCLUSÃO

O planejamento experimental <sup>24</sup> avaliou os efeitos das variáveis massa, concentração inicial, pH e tempo de contato, nas respostas qt e redução, onde as variáveis concentração inicial, massa e tempo foram estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para qt. Para a redução, apenas a concentração inicial não apresentou significância estatística.

Os maiores valores de quantidade adsorvida foram obtidos nos experimentos com menor massa, maior concentração inicial, pH 4,0 e maior tempo de contato. Já para redução os maiores percentuais foram obtidos nos experimentos com maior massa, maior concentração inicial, pH 4,0 e maior tempo de contato.

A casca de laranja é um rejeito abundante das indústrias de sucos no Brasil e no mundo, sendo o adsorvente oriundo dessa biomassa uma alternativa eficiente para tratamento de efluentes com elevada carga de corante. A capacidade adsorviva desse material pode ser otimizada com tratamentos químicos, aumentando consideravelmente adsorção de corantes, podendo chegar a mais de 80% de remoção em apenas 40 minutos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTUNES, E. C. E. S., PEREIRA, J. E. S., FERREIRA, R. L. S., MEDEIROS, M. F. D., BARROS NETO, E. L. *Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. Holos*, v.3, p.81-97, 2018.
2. ASFARAM, A.; FATHI, M. R.; KHODADOUST, S.; NARAKI, M. *Removal of direct red12B by garlic peel as a cheap adsorbent: Kinetics, thermodynamic and equilibrium isotherms study of removal. Spectrochimica Acta Part: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 127, p. 415-421, 2014.
3. BARRIOS-ZIOLO, L. F., GAVIRIA-RESTREPO, L. F.; AGUDELO, E. A., CARDONA-GALLO, S. A. *Tecnologies for the removal of dyes and pigments presente in wastewater. A review. Revista de Ingenieria Dyna*, v.82, p.118-126, 2015.
4. DURÁN-JIMÉNEZ, G., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MONTES-MORÁN, M. A., BONILLA-PETRICIOLET, A., RANGEL-VÁZQUES, N. A. *Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. Microporous and Mesoporous Materials*, v. 199, p. 99-107, 2014.
5. GIL, A., ASSIS, F. C. C., ALBENIZ, S., KORILI, S. A. *Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 1032-1040, 2011.
6. HOLANDA, C. A., SOUZA, J. L., SANTOS, C. C., SILVA, H. A. S., SANTANA, S. A. A., COSTA, M. C. P., SCHULTZ, S., BEZERRA, C. W. B. *Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (Eichhornia crassipes) como Adsorvente. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v.7, n.2, p.141-154, 2015.
7. HOLANDA, C. A., TEIXEIRA, T. M. V., SOUZA, J. L., SILVA, H. A. S., SANTANA, S. A. A., BEZERRA, C. W. B., FARIAS, R. F. *Babaçu como biossorvente de baixo custo para a remoção do azul remazol e do vermelho remazol. Química dos Materiais*, v.02, p.15-24, 2012.
8. MARTINS, L. M., SILVA, C. E., MOITA NETO, J. M., LIMA, A. S., MOREIRA, R. F. P. M. *Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.16, n.3, p.261-270, 2011.
9. MOSTAFA, M. *Waste water treatment in textile Industries - The concept and current removal technologies. Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*, v.7, p.501-525, 2015.
10. NASCIMENTO, G. E., DUARTE, M. M. M. B., CAMPOS, N. F., BARBOSA, C. M. B. M., SILVA, V. L. *Adsorption of the reactive gray BF-2R dye on orange pell: kinetics and equilibrium studies. Desalination and Water Treatment*, v. 1, n. 11, p. 1-11, 2013.
11. NASCIMENTO, R. F. et al. *Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. Fortaleza: Imprensa Universitária*, 2014.
12. ROCHA, O. R. S., NASCIMENTO, G. E., CAMPOS, N. F., SILVA, V. L., DUARTE, M. M. M. B. *Avaliação do processo adsorvivo utilizando o mesocarpo do coco verde para remoção do corante reativo BF-2R. Química Nova*, v.35, p.1369-1374, 2012.
13. SANTHI, T., MANONMANI, S., VASANTHA, V. S., CHANG, Y. T. *A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. Arabian Journal of Chemistry*, v.9, p.466-474, 2016.



**30° CONGRESSO ABES 2019**  
Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental



14. SANTOS, F. S., FIGUEIRÊDO, R. M. F., QUEIROZ, A. J. M., SANTOS, D. C. *Drying kinetics and physical and chemical characterization of White-fleshed 'pitaya' peels. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.21, p.872-877, 2017.