

## 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.

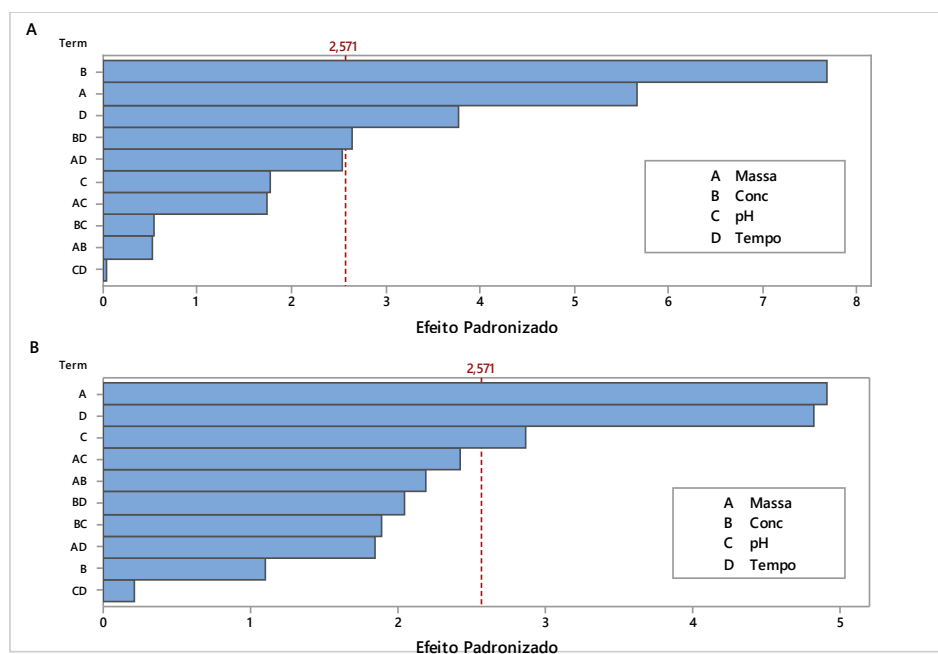
A quantidade de material adsorvido foi calculada pela Equação 1 e o percentual de remoção pela Equação 2:

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

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

## 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 adsorptiva 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 adsorptivo 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.



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.