

## **II-140 – ESTUDO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS, PRESENTES EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS, USANDO O MESOCARPO DA LARANJA COMO ADSORVENTE**

**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: [fernandvieira@gmail.com](mailto:fernandvieira@gmail.com)

### **RESUMO**

Um dos maiores problemas da atualidade está relacionado à disponibilidade hídrica e à qualidade das águas. A degradação ambiental está cada vez mais evidente, e pode ser observada através das diversas alterações físicas, químicas e biológicas do meio. A racionalização da água em processos produtivos vem ganhando especial atenção, devido ao valor agregado que é atribuído a este bem. Este estudo tem como objetivo produzir um adsorvente a partir da casca de laranja, e avaliar a aplicação do mesmo para remoção de corantes têxteis presente em efluentes através de modelos cinéticos e de equilíbrio na descrição do processo de adsorção. O modelo de pseudo-segunda ordem obteve os maiores valores de  $R^2$  e teste F, apontando que o modelo descreve de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, evidenciando que, a adsorção do corante bordô-16 no adsorvente em estudo, ocorre através da quimissorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Casca de laranja, Adsorção, Cinética, Isotermas.

### **INTRODUÇÃO**

Um dos maiores problemas da atualidade está relacionado à disponibilidade hídrica e à qualidade das águas. O lançamento de efluentes não tratados adequadamente, nos corpos hídricos, ultrapassa em muitos trechos, os padrões estabelecidos pela resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA (Mendes et al., 2015).

A degradação ambiental está cada vez mais evidente, e pode ser observada através das diversas alterações físicas, químicas e biológicas do meio. A racionalização da água em processos produtivos vem ganhando especial atenção, devido ao valor agregado que é atribuído a este bem (Kunz et al., 2002).

Atualmente, existe um grande interesse, por parte das indústrias, em reduzir o consumo de água e a poluição durante o processo produtivo. Essas iniciativas podem ser tomadas através do reuso da água e da recuperação de insumos e subprodutos, diminuindo tanto o volume de água consumido, quanto os custos com tratamento dos efluentes produzidos.

Nesse quadro, as indústrias têxteis apresentam grande destaque, pois, requer em seu processo produtivo, grandes quantidades de água, e, produz efluentes na mesma proporção, porém, com alta carga poluidora e grandes quantidades de corantes (Costa Junior, 2014).

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 e distintas potencialidades de toxicidade, sendo um dos efluentes mais difíceis de tratamento e com maior carga poluente (Martins et al., 2011).

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

Os tratamentos para efluentes mais comuns são a biodegradação, filtração, técnicas de floculação e os processos de adsorção. No entanto, os corantes são muito persistentes ao ataque de microrganismos e, portanto, são de difícil remoção por tratamento biológico isolado. Os métodos químicos requerem altas dosagens de produtos, tornando-os economicamente inviáveis (Dal Piva et al., 2011).

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. O desenvolvimento de pesquisas nessa área, busca por biomassas constituídas de resíduos naturais que proporcionem um bom desempenho associado a um baixo custo (Souza et al., 2012).

## **OBJETIVO**

Avaliar a aplicação do mesmo para remoção de corantes têxteis presentes em efluentes, através de modelos cinéticos e de equilíbrio na descrição do processo de adsorção.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A matéria-prima utilizada nos ensaios experimentais foi a casca da laranja, do tipo pêra, (*Citrus sinensis* L. osbeck). Os frutos foram adquiridos no comércio local da cidade de Campina Grande - PB. 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. Em seguida a polpa foi retirada e descartada. As cascas foram cortadas em tamanhos aproximadamente iguais, de 1,0 cm<sup>2</sup>, visando aumentar a superfície de transferência de calor e massa, facilitando a redução do teor de umidade do material durante o processo de secagem. O processo de secagem foi realizado em estufa com circulação de ar forçada, com velocidade de 1,5 m.s<sup>-1</sup>, nas temperaturas 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.

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 520 nm 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 o objetivo de obter as curvas cinéticas, os ensaios foram realizados em erlenmeyers contendo 25 mL da solução de corante com concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup>, pH 4,0 e 0,2 g do adsorvente, colocados sob agitação de 60 rpm durante 1 hora. As amostras foram retiradas em intervalos de 5 minutos e separadas da fase sólida por meio de peneiras. O material sobrenadante foi centrifugado 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, de acordo com a Equação (1):

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

Onde:

- $C_I$  - Concentração inicial do corante (mg.L<sup>-1</sup>);
- $C_F$  - Concentração de corante no tempo (mg.L<sup>-1</sup>);
- $m_{ads}$  - Massa do adsorvente (g);
- $V$  - Volume da solução do corante (L)

Para o estudo do equilíbrio, também foram conduzidos ensaios experimentais em erlenmeyers contendo 0,2 g do material adsorvente em contato com 25 ml da solução corante com pH 4,0 e com concentrações variando de 25 a 200 mg.L<sup>-1</sup> com intervalos de 25 mg.L<sup>-1</sup>. Os erlenmeyers foram colocados em agitação, com rotação constante de 60 rpm, por 120 minutos. Ao fim de cada ensaio, a fase líquida foi separada da fase sólida por meio de peneiras. O material sobrenadante foi centrifugado sob uma velocidade de rotação de 2000 rpm durante 20 minutos para a sedimentação dos sólidos em suspensão. Em seguida, a concentração de equilíbrio foi determinada a partir da leitura de absorbância, usando-se a Equação (2):

$$q_{eq} = \frac{(C_{eq} - C_I) \times V}{m_{ads}} \quad (2)$$

Onde:

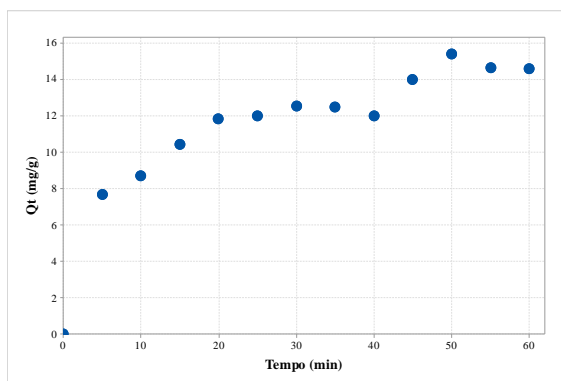
- $q_{eq}$  - quantidade de corante removida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);
- $C_I$  - concentração inicial do corante (mg.L<sup>-1</sup>);
- $C_{eq}$  - concentração do corante no equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>);
- $V$  - volume da solução (L), e
- $m_{ads}$  - Massa do adsorvente (g).

Os ajustes dos modelos cinéticos e de equilíbrio foram realizados com o software MINITAB.

## RESULTADOS

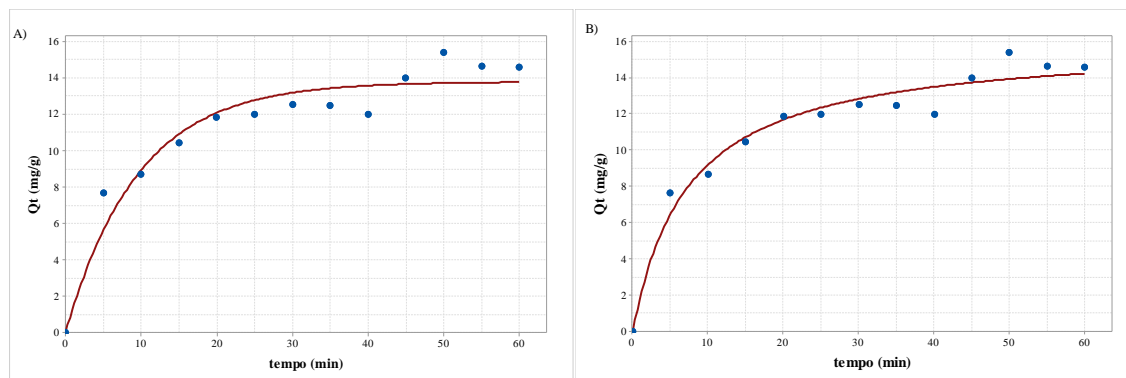
### Cinética de Adsorção

Na figura 1 observa-se a evolução da cinética de adsorção, onde, a quantidade adsorvida aumentou com o tempo. O processo de adsorção foi mais rápido no início e mais lento quando o sistema se aproximou ao equilíbrio. Esse comportamento pode ser justificado pela diminuição na quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do material adsorvente com o tempo, pois, no início do processo, todos os sítios estão disponíveis, logo, a adsorção ocorre de forma mais rápida. Comportamento semelhante foi observado por Veit et al. (2014) no estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduo de erva-mate como adsorvente.



**Figura 1: Gráfico da quantidade adsorvida em função do tempo**

Com o intuito de investigar os mecanismos que controlam cinética de adsorção, como transferência de massa da solução e reações químicas, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para modelagem dos dados experimentais. Os ajustes dos modelos aos dados experimentais podem ser observados na Figura 2.



**Figura 2: Ajuste dos modelos a) Pseudo-primeira ordem b) Pseudo-segunda ordem**

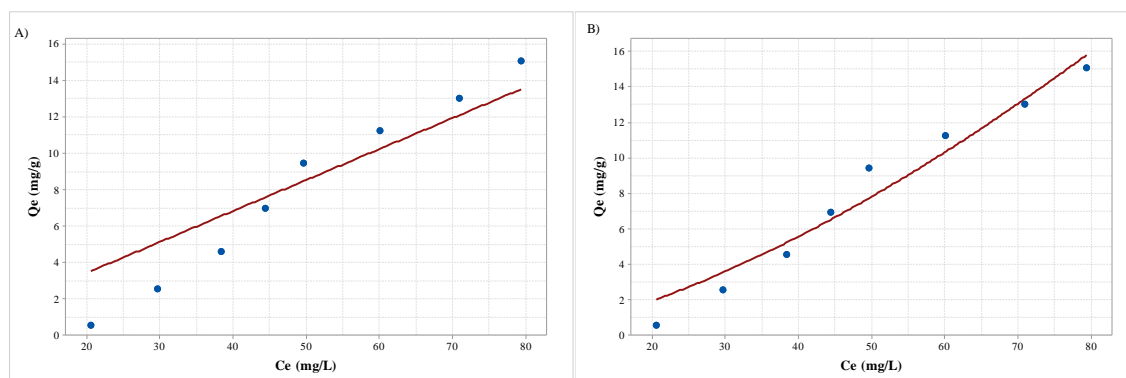
A análise de variância, para os ensaios cinéticos, é apresentada na Tabela 1. Ambos modelos obtiveram bons ajustes aos dados experimentais, porém, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os maiores valores de  $R^2$  e teste F apontando que, a adsorção do corante bordô-16 no adsorvente em estudo, ocorre através da quimissorção.

**Tabela 1: Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção**

Modelo Cinético de	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	$R^2$
pseudo-primeira ordem	Regressão	204,9254	2	102,4627	76,23	4,1	18,59	0,932
	Residual	13,4420	10	1,3442				
	Total	218,3674	12					
Modelo Cinético de	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	$R^2$
pseudo-segunda ordem	Regressão	196,5327	2	98,2664	131,82	4,1	32,15	0,962
	Residual	7,4544	10	0,7454				
	Total	203,9872	12					

### Isoterma de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente, bem como a correlação dos resultados experimentais com o modelo de adsorção pode ajudar a explicar o mecanismo de adsorção e a heterogeneidade da superfície adsorvente (GIL et al., 2011). Os dados experimentais foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich e esses ajustes são apresentados na Figura 3.



**Figura 3: Ajuste das isotermas de a) Langmuir e b) Freundlich**

A análises de variância, para o ajuste das isotermas, é apresentada na Tabela 2. A isoterma de Freundlich apresentou maior valor do Test F e  $R^2$ , logo, pode-se afirmar que o modelo obteve um bom ajuste aos dados experimentais.

**Tabela 2:** Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção

	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	$R^2$
Langmuir	Regressão	83,72	2	41,86	8,45	5,79	1,46	0,867
	Residual	24,77	5	4,95				
	Total	185,90	7					
Freundlich	Regressão	160,32	2	80,16	49,61	5,79	8,57	0,957
	Residual	8,08	5	1,62				
	Total	185,90	7					

A isoterma de Freundlich admite adsorção infinita do soluto sobre a superfície do adsorvente. De acordo com Rodrigues (2011), essa isoterma é particularmente aplicada em casos de adsorção em multicamadas, considerando a possível interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente heterogênea.

De acordo com Gil et al. (2011), a constante  $n$  (constante de Freundlich) dá uma indicação do grau de heterogeneidade na distribuição de centros energéticos e está relacionada à magnitude da força motriz de adsorção. No ajuste da isoterma de Freundlich, a constante  $n$  apresentou valor de 0,655, um valor baixo. Valores elevados de  $n$  para isotermas, indicam uniformidade relativa na superfície, enquanto valores baixos sugerem alta adsorção em baixas concentrações em solução. Além disso, valores baixos de  $n$  indicam a existência de uma maior proporção de sites ativos com alta energia.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever os dados cinéticos obtidos com adsorvente, evidenciando o que ocorre a quimissorção na adsorção do corante.

O bom ajuste da isoterma de Freundlich aos dados experimentais sugere que ocorra adsorção em multicamadas.

A casca de laranja é um rejeito abundante das indústrias de sucos brasileiras, sendo o adsorvente oriundo dessa biomassa uma alternativa eficiente para tratamento de efluentes com elevada carga de corante.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA JUNIOR, S. S. Carvão ativado produzido a partir do coco baía (*Coccus Nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil. 117p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, UFPB, 2014.
2. DAL PIVA, J. A. L.; SANTOS, O.; ANDRADE, C. M. G. *Determinação e análise de isotermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado*. *Acta Scientiarum Technology*, v.33, n.4, p.435-438, 2011.
3. 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.
4. 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.
5. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. *Química Nova*, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
6. 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.

7. MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. *Aplicação da biomassa Saccharomyces cerevisiae como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorvato/adsorvente. Revista Matéria*, v.20, n.4, p.898-908, 2015.
8. RODRIGUES, N. F. M. Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol pelo pseudocaule da bananeira (Musa ssp.) 98 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, UFMA, 2011.
9. SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNKI, D. C. *Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v.33, n.1, p.03-16, 2012.
10. VEIT, M. T.; BEDIN, S.; GONÇALVES, G. C.; PALÁCIO, S. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R. *Utilização do resíduo de erva-mate como material adsorvente do corante azul de metileno. Eclética Química*, v. 39, p.227-243, 2014.