

UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE LARANJA E DA CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTES DE EFLUENTE TÊXTIL

Milena Laurindo Zomer (UNISATC) E-mail: milenazomer@hotmail.com
Carolina Resmini Melo Marques (UNISATC) E-mail: carolina.melo@satc.edu.br
Débora De Pellegrin Campos (UNISATC) E-mail: debora.campos@satc.edu.br
Aline Resmini Melo (UNISATC) E-mail: aline.melo@satc.edu.br

Resumo: Uma das maiores preocupações das indústrias têxteis são os efluentes gerados em seus processos produtivos, já que seus resíduos são volumosos, complexos e nocivos. Atualmente existem vários métodos utilizados para o tratamento de efluentes têxteis, e se destacam uso de rejeitos da agroindústria como adsorventes naturais e biodegradáveis. O objetivo do estudo foi analisar e comparar a utilização da CCA (cinza da casca de arroz) e o BL (bagaço de laranja), como substituintes de adsorventes convencionais, onde foi analisado a área superficial pelo processo de BET, o pH do ponto de carga zero dos dois adsorventes (pH_{PCZ}) e a cinética de adsorção. Para o trabalho o BL utilizado foi seco no sol por 48 horas e após triturado e a CCA *in natura*. Verificou-se que o pH_{PCZ} para a CCA foi de 9,04 e para o BL foi de 2,60. Portanto simulou-se o processo de adsorção em batelada utilizando o bagaço de laranja e a cinza da casca de arroz em banho termostático, onde foi comprovado que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adequou para a CCA. O tempo de equilíbrio de adsorção da CCA foi de 350 minutos e não foi encontrado para o BL, devido a interações das substâncias contidas no bagaço de laranja com o corante.

Palavras-chave: Bioadsorvente, *reactive blue 222*, remoção, adsorção, agroecologia.

USE OF ORANGE BADGE AND RICE HULL GRAY AS TEXTILE EFFLUENT ADSORBENTS

Abstract: One of the biggest concerns of textile industries is the effluents generated in their production processes, since their residues are bulky, complex and harmful. Currently, there are several methods used for the treatment of textile effluents, and the use of agro-industry waste as natural and biodegradable adsorbents stands out. The aim of the study was to analyze and compare the use of CCA (rice husk ash) and BL (orange bagasse) as replacements for conventional adsorbents, where the surface area was analyzed by the BET process, the pH of the point of zero charge of the two adsorbents (pH_{PCZ}) and the adsorption kinetics. For this work, the BL used was dried in the sun for 48 hours and then crushed and the CCA *in natura*. It was found that the pH_{PCZ} for CCA was 9.04 and for BL it was 2.60. Therefore, the batch adsorption process was simulated using orange bagasse and rice husk ash in a thermostatic bath, where it was proved that the pseudo-second order model was the best suited for CCA. The adsorption equilibrium time of CCA was 350 minutes and was not found for BL, due to interactions of substances contained in the orange pomace with the dye.

Keywords: Bioadsorbent, *reactive blue 222*, removal, adsorption, agroecology.

1. Introdução

A poluição das águas naturais é um dos grandes problemas da sociedade moderna, devido à expansão urbana e industrial, juntamente ao crescimento agrícola. Há décadas esta problemática vem sendo estudada e cada vez mais vistoriada por órgãos fiscalizadores. O processo produtivo da indústria têxtil envolve grande consumo de água, produzindo efluentes volumosos, complexos e nocivos (SANTOS, 2015; FORMICA; BRUDZINSKI, 2015).

Atualmente existem vários métodos utilizados para o tratamento de efluentes têxteis, e se destacam o uso de rejeitos da agroindústria como adsorventes naturais e biodegradáveis. Provou-se que a adsorção é um processo eficaz e econômico para

tratamento da coloração de efluente têxtil, além de serem subprodutos gerados em grande escala no Brasil (FORMICA; BRUDZINSKI, 2015). Para Santos (2015), um método amplamente utilizado para a retirada de contaminantes de soluções aquosas é a adsorção em materiais adsorventes, ou seja, a utilização de um material capaz de reter íons ou moléculas dos contaminantes em sua superfície.

Existem vários insumos sendo estudados como alternativas para a utilização do carvão ativo, esse é um dos agentes adsorventes mais utilizados, ele possui alta eficácia, entretanto envolve alto custo e gera outro resíduo (CUNHA, 2014; CASTRO, 2019). Desta forma, o estudo do bagaço da laranja (BL) e da cinza da casca do arroz (CCA) como possíveis substituintes no processo de adsorção de corante da indústria têxtil se torna um estudo potencial. Visto que estes são subprodutos naturais e de fácil acesso no Estado de Santa Catarina, para serem analisados como adsorventes (EPAGRI, 2020).

Sendo assim o objetivo do trabalho foi analisar e comparar a utilização do BL e CCA, como substituintes de adsorventes convencionais para a remoção do corante azul colorsupra AC-2BG proveniente da indústria têxtil. Verificar a capacidade adsorptiva dos bioadsorventes através da análise da área superficial pelo processo de BET. Além de definir o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra através do ponto de carga zero dos dois adsorventes (pH_{pcz}). E por fim, analisar a cinética de adsorção do bagaço da laranja e da cinza da casca de arroz como adsorventes naturais do corante azul colorsupra AC-2BG.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Adsorção

A adsorção sólido/líquido é uma das técnicas mais utilizadas na remoção de metais pesados e uma de suas vantagens é que esse processo não gera lodo como resíduo, o processo de adsorção baseia-se na operação de transferência de massa (SILVA A., 2019; SILVA S., 2019; NASCIMENTO et al., 2014). Silva A. (2019) destaca que a cinética de adsorção pode ser determinada como a taxa de adsorção do adsorbato na fase fluída vinculada ao tempo de contato com o adsorvente.

2.2. Corantes

Cunha (2014) ressalta que o uso do corante reativo equivale a proximamente 20 a 30% do montante de corantes utilizados e são assim determinados pela presença de pelo menos um grupo cromóforo, responsável pela cor, e um grupo reativo, responsável pela fixação.

O processo de adsorção de corante no adsorvente ocorre em três fases distintas, a primeira refere-se à transição do corante do meio para a superfície mais externa no adsorvente, a segunda fase ocorre quando o corante está em movimento dentro dos poros do adsorvente e, a terceira é caracterizada pela adsorção do corante nos sítios no interior do adsorvente (ALLEN et al., 1989 e SANGHI; BHATTACHARYA, 2002 apud CASTRO, 2019).

2.2.1. Corante azul colorsupra AC-2BG

O corante utilizado no experimento é azul colorsupra AC-2BG, internacionalmente conhecido como *Reactive Blue 222*, pertencente a classificação de corante diazo reativo bifuncional, tem finalidade para uso industrial para tingimento de fibras têxteis. Corantes reativos formam ligações químicas covalentes com as fibras dos tecidos, possui caráter aniônico que contém um grupo cromóforo azo, responsável por conferir

cor, e um grupo do tipo sulfonado, responsável pela solubilidade, e o grupo reativo é o sulfatoetilsulfonila (MARIN et al., 2015).

2.3 Caracterização dos materiais adsorventes

2.3.1. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ), ou ponto isoelétrico, possibilita prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH, se ela tem propensão a tornar-se carregada positivamente ou negativamente. Corresponde ao pH em que a carga da superfície do sólido, adsorvente, é igual a zero (FORMICA; BRUDZINSKI, 2015; SILVA S., 2019).

De acordo com Silva S. (2019) o conhecimento sobre o PCZ proporciona prever a ionização dos grupos funcionais na superfície do material, e a interação com espécies de metal em solução que pode interagir com espécies metálicas positiva ou negativa, quando o sólido adsorvente é carregado negativamente em soluções de pH superior ao PCZ e quando é carregado positivamente em soluções de pH inferior ao PCZ, respectivamente.

2.3.2. Cinética de adsorção

A capacidade de adsorção (q_e) é obtida pela quantidade de corante adsorvida pelos bioadsorventes e o equilíbrio de adsorção é um dado base para cálculos do presente trabalho, cinéticas de adsorção de Primeira e Segunda Ordem. Após um determinado tempo de contato entre o adsorvente com o adsorbato ocorre o equilíbrio, onde o processo de adsorção estagna, conhecido como equilíbrio de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014; SILVA A, 2019). A capacidade de adsorção é dada pela Eq. (1) (SILVA A, 2019):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde: q = capacidade de adsorção (mg g^{-1}); C_0 = concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}); C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}); V = volume de solução (L); m = massa do adsorvente (mg).

Diversos modelos de cinética foram estabelecidos para a compreensão da cinética de adsorção, porém os mais empregados são o Modelo de Pseudo Primeira Ordem e o Modelo de Pseudo Segunda Ordem (SILVA A., 2019, SILVA et al., 2018).

A cinética de Pseudo Primeira Ordem descreve com que velocidade a reação de difusão entre o adsorbato e a superfície do adsorvente ocorre, independente da concentração do adsorbato, sendo empregada para sistemas líquido-sólido (RIBEIRO, 2012; SILVA A., 2019). A equação que representa o modelo cinético de Primeira Ordem é apresentada pela Eq. (2) (HO; MCKAY, 1999):

$$\log(q_{ed} - q_t) = \log(q_{ed}) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (2)$$

Onde: k_1 = constante de velocidade de adsorção (min^{-1}); q_{ed} = quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = quantidade de adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo (min^{-1}).

Por meio da plotagem do gráfico, dos dados obtidos com a cinética de Pseudo Primeira Ordem, de $\ln(q_{ed} - q_t)$ versus t , obtêm-se o valor de q_e e k_1 . O modelo é

caracterizado pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente (NASCIMENTO et. al, 2014; SILVA S., 2019).

Estudos prévios de Cunha (2014) e Penha (2009), confirmam que o modelo de Pseudo Segunda Ordem representa melhor a cinética de adsorção para o bagaço da laranja e casca de arroz. Este modelo cinético depende da quantidade de adsorbato adsorvida pelo adsorvente e da quantia adsorvida durante o equilíbrio (SILVA et. al, 2018). As equações principais, não-linear e linearizada, são apresentadas a seguir pelas Eq. (3) e (4), respectivamente (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

Onde: t = tempo de equilíbrio (min); q_e = quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = quantidade de adsorbato removido no tempo t (mg g^{-1}); k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Através do intercepto das linhas e da inclinação da curva entre (t/q_t) versus t , em forma de gráfico, é possível determinar os valores de q_e e k_2 . Caso a plotagem do gráfico apresente relação linear, o modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem é aplicável (NASCIMENTO et al., 2014; RIBEIRO, 2012).

3. Procedimentos experimentais

A Figura 1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental que foi executado.

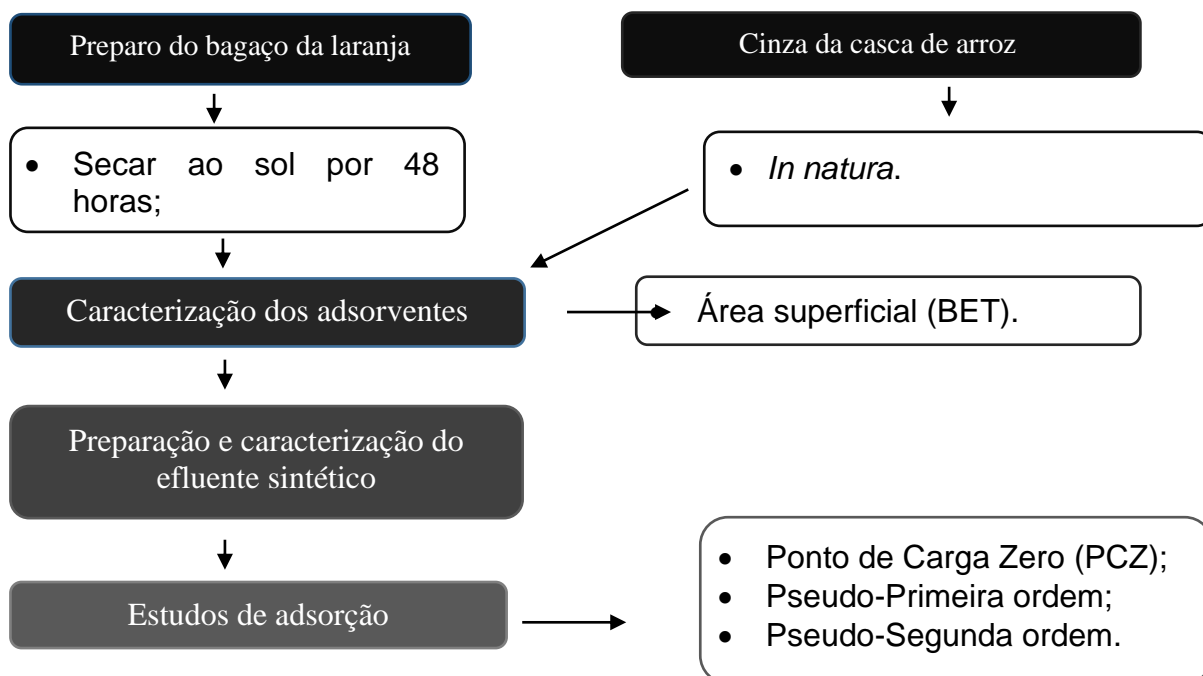


Figura 1 - Procedimento experimental

3.1. Bagaço de laranja

O bagaço da laranja *in natura* (A) utilizado no estudo foi fornecido por uma Empresa da

região Sul de Santa Catarina. Para seu preparo, foi seco ao sol durante 48 horas, a noite o adsorvente foi coberto com uma toalha, a fim de não deixar entrar sujeiras sem prejudicar a passagem de ar. Após a secagem (B) o bagaço foi triturado em um liquidificador convencional (C), representados na Figura 2.

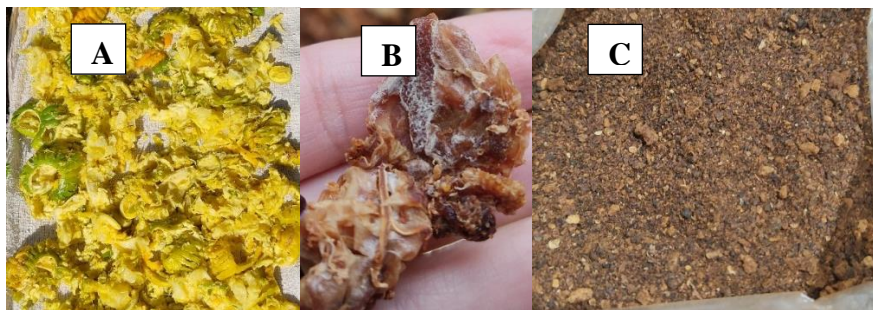


Figura 2 - Bagaço de laranja

3.2. Cinza da casca de arroz

A cinza da casca de arroz foi concedida por uma Empresa do Sul do Estado de Santa Catarina, onde a casca do arroz é incinerada a aproximadamente 600 °C para obtenção da sua cinza. A cinza da casca de arroz foi utilizada *in natura*, não houve realização de lavagem ou ativação química do adsorvente (BARCELLOS et al., 2009; CASTRO, 2019).

3.3. Caracterização dos adsorventes

A fim de determinar a área superficial específica (S_{BET}) os adsorventes foram submetidos ao método de BET, obtendo-se também os resultados de diâmetro médio de poros (APD) e volume total de poros (VTP). Através da adsorção de nitrogênio em baixas temperaturas, sem ativação da amostra, no equipamento da marca Quantachrome, modelo Quadrasorb Evo, com o software de processamento QuadraWin. O gás adsorvente utilizado é o gás nitrogênio 5.0. Esta foi a única análise realizada pelo LACAMI (Laboratório de Caracterização Microestrutural), no CTSATC (Centro Tecnológico da Satc).

3.4. Caracterização dos adsorventes

Para o presente trabalho, o efluente foi simulado em laboratório, apenas com água destilada e corante. O efluente foi preparado com concentração de 20 ppm, preparado a partir de uma solução de concentração de 1g L⁻¹. Os valores para a preparação da solução foram baseados no estudo de Silva S. (2019) e de Silva A. (2019). Após o preparo, foi verificado cor, pH e absorvância do efluente com o auxílio do espectrofotômetro UV/VIS modelo Spectroquant® Pharo 100 e pelo pHmetro modelo Quimis®.

3.5. Estudo da adsorção

3.5.1. Ponto de carga zero

A metodologia escolhida para a determinação do PCZ foi o método potenciométrico (“drift”), ensaio que consiste na análise de pH de 10 soluções em duplicatas, de 50 ml de NaCl 0,01 M, com os pHs de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 para o BL, e os pHs de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 para a CCA nos erlenmeyers com o auxílio das soluções de HCl

1 M e NaOH 1 M e acréscimo de 0,4 g do adsorvente, pelo período de 12 horas. O pH foi verificado com a utilização de um pHmetro modelo Quimis®. Após todo procedimento, traçou-se a curva do Δ pH inicial *versus* pH inicial (MENEZES, 2017; SILVA A., 2019).

3.5.2. Cinética de adsorção

Foi utilizada a solução do corante na condição ótima de pH, obtida nos testes de PCZ, para o estudo da cinética de adsorção, onde foi aplicado 0,4 gramas dos bioadsorventes. As amostras foram submetidas a agitação mecânica constante, 125 rpm a temperatura de 30 °C. O tempo de contato estabelecido para ambos os testes foram de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660 e 720 minutos (CUNHA, 2014; SANTOS, 2015; SILVA A., 2019).

As alíquotas foram retiradas nos tempos pré-determinados, em seguida foram colocadas em agitação na centrífuga e as leituras realizadas em espectrofotômetro. Sendo possível a construção da curva cinética para determinar o tempo de equilíbrio e a curva de calibração do corante (CUNHA, 2014; SANTOS, 2015; SILVA A., 2019).

4. Resultados e discussões

4.1. Caracterizações dos adsorventes

Os principais parâmetros físicos da cinza da casca de arroz são: 6,287 m²g⁻¹ (área superficial – BET); 0,01712 cm³g⁻¹ (volume total de poros) e 54,4581 Å (raio médio de poros). E para o bagaço de larajna são: 0,892 m²g⁻¹ (área superficial – BET); 0,001396 cm³g⁻¹ (volume total de poros) e 31,2845 Å (raio médio de poros).

De acordo com Chaves et al. (2009), a área superficial da cinza da casca de arroz é de 42,94 m² g⁻¹. Já para o bagaço de laranja, conforme Ströher et al. (2012), a área superficial é 3,30 m² g⁻¹, valores encontrados através da análise pelo método de BET. Verifica-se que os valores são significativamente diferentes dos analisados, principalmente para a CCA. Como a adsorção é um fenômeno de superfície, logo, relaciona-se que extensão da adsorção é proporcional à área superficial específica. E ao que se refere o diâmetro da partícula, quanto menor o diâmetro maior é a adsorção (SILVA, 2005; SILVA S., 2019).

Não foi realizada a análise de granulometria, sendo este um fator para a diferença das áreas superficiais comparados com outros autores, a relação entre o tamanho das partículas e sua eficiência são analisadas por Barcelos (2009). De acordo com Silva S. (2019) e Silva A. (2019), quanto mais poroso e menor a granulometria do adsorvente maior será a adsorção, devido a maior quantidade de sítios ativos para adsorção.

Cavalcante (2021) analisa diferentes granulometrias para a cinza da casca de arroz e comprova que para *mesh* de 60 a área superficial é de 57 m² g⁻¹, e para *mesh* de 200 esse valor sobe para 67 m² g⁻¹.

Não houve a seleção por granulometria dos adsorventes. Observa-se a mistura de diversos grânulos nas Figuras 3 e 4.



Figura 3 - Cinza da casca de arroz

Figura 4 - Bagaço de laranja seco e moído

4.2. Caracterização do efluente sintético

Com a solução estoque, na concentração de 1000 ppm, a partir do corante azul colorsupra AC-2BG, preparou-se concentrações inferiores para as concentrações da construção da curva de calibração e para o estudo dos ensaios de isotermas.

Com o preparo da solução do efluente simulado, foram analisados os seguintes parâmetros através do espectrofotômetro UV/VIS modelo Spectroquant® Pharo 100 e pHmetro modelo Quimis®, realizadas no Laboratório de Química, do Curso de Engenharia Química da UNISATC, e os resultados foram: 54 Hazen (cor); 0,149 (absorbância); 6,32 (pH) e 118,33 FAU (turbidez).

A cor é medida pela reflexão da luz dos coloides da amostra, fornecida em uH (unidade Hazen). A absorbância indica a capacidade de absorver a luz. O pH caracteriza a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio líquido, por meio da medição da presença de íons hidrogênio (H^+), valor de acordo com a FISPQ. A turbidez é definida como o grau de interferência à passagem da luz através do líquido, expressado em FAU (Unidade de Atenuação de Formazina) (FUNASA, 2014).

4.3. Testes de adsorção

4.3.1. Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Verifica-se a partir do gráfico que o pH_{pcz} do adsorvente corresponde à faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas dos adsorventes são nulas é em torno de 2,60. Valor considerado aceitável em comparação ao valor do pH ideal encontrado por Ströher et al. (2012), que foi de 3.

A Figura 5 apresenta o pH_{pcz} obtida a partir da construção do gráfico ΔpH versus pH inicial do bagaço de laranja em solução de NaCl 0,1M.

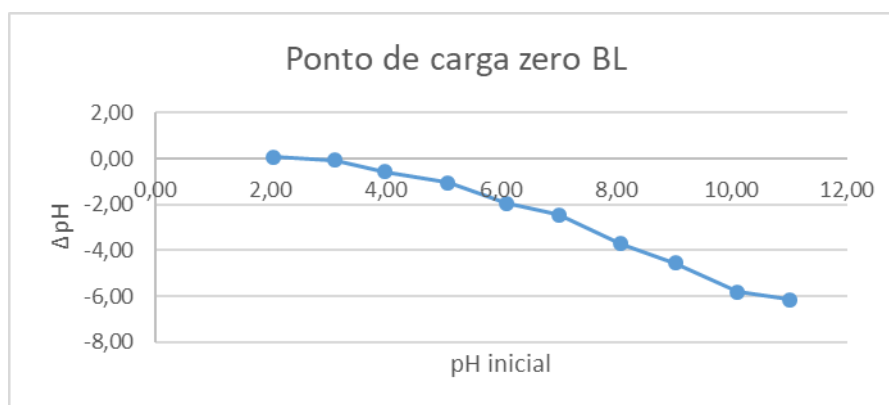


Figura 5 - Ponto de carga zero do bagaço de laranja

Na Figura 6 observa-se a representação gráfica da variação do ΔpH em função do pH inicial para a determinação do pH_{pcz} da cinza da casca de arroz.

Verifica-se através da Figura 6 que o pH_{pcz} para a cinza da casca de arroz é de 9,04. O pH ideal encontrado por Dargo et al. (2014), pela análise PCZ foi de 8,25, apontado como plausível, visto que a diferença é pequena. Isso significa que em pH superior ao pH_{pcz} , a superfície apresenta carga negativa, enquanto abaixo deste valor os grupos funcionais de superfície, como, por exemplo, os grupos amino e grupos carboxila são carregados positivamente, sendo assim, fornecendo pontos de ancoragem catiônicos com os quais os ânions podem interagir (SILVA A., 2019; SARAF et al., 2016).

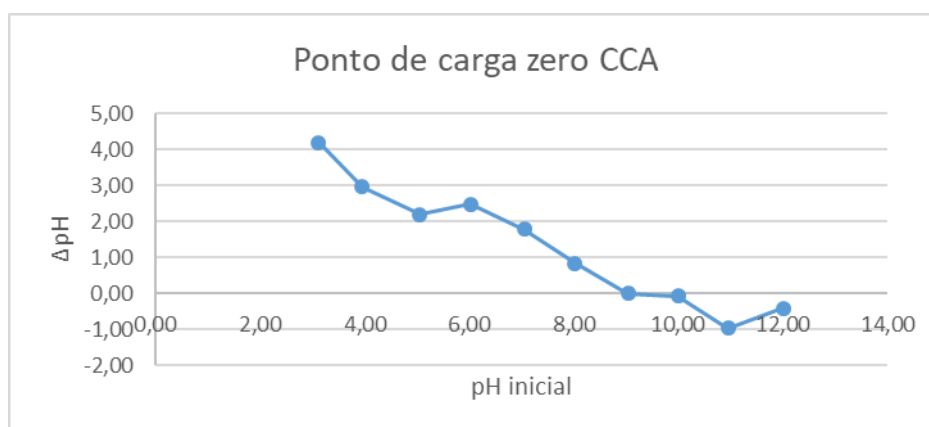


Figura 6 - Ponto de carga zero da cinza da casca de arroz

4.3.2. Cinética de adsorção

A curva de calibração foi construída a partir de soluções do azul colorsupra AC-2BG distribuídas em 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm, 25ppm, 30 ppm. A equação da reta obtida ($y = 137,19x + 0,2141$) apresentou R^2 igual a 0,9987.

Os pHs foram ajustados para 1,5, para a CCA, baseado em Saraf et al. (2016) e, para o BL foi 3, conforme estudo de Stroher (2010). As soluções de corante simulado juntamente com o adsorvente foram colocadas nos erlenmeyers e mantidas no banho termostático com agitação e temperatura constantes.

Após a retirada do banho termostático, as amostras foram transferidas para cubetas e submetidas a centrífuga, para decantar os sólidos suspensos, pois estes atrapalhavam nos resultados, e posterior análise de cor e absorvância no espectrofotômetro. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados para a plotagem do gráfico qt versus tempo, o que possibilitou a análise da cinética de adsorção, conforme Figura 7.

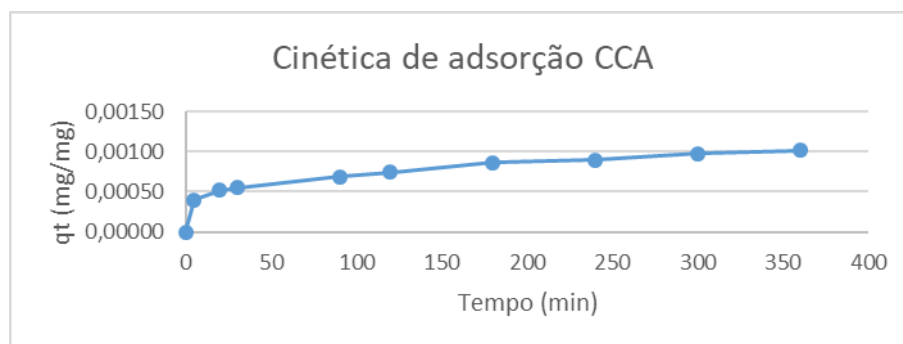


Figura 7 - Cinética de adsorção da cinza da casca do arroz

Verifica-se que o tempo de equilíbrio foi de 350 minutos, considerado aceitável, baseando-se no estudo de Cavalcante (2021), que obteve o equilíbrio no tempo de 240 minutos utilizando 20 g.L^{-1} para 25 mL de solução.

Não foi possível a construção da curva de equilíbrio do bagaço de laranja, devido a interação do BL com o tipo de corante escolhido, corante diazo reativo bifuncional. Visto que o BL soltou cor na amostra, conforme Figura 8.

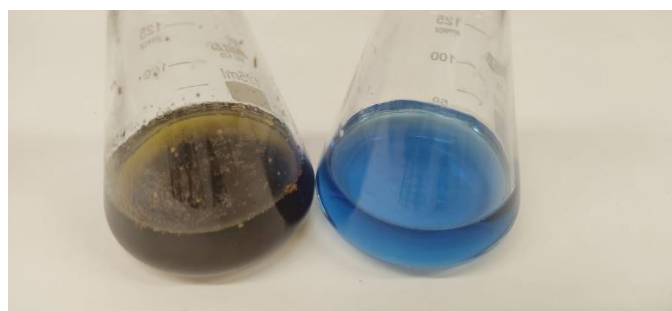


Figura 8 - Efluente sintético com BL e efluente sintético sem adição de adsorvente

Outros autores obtiveram resultados positivos na remoção de cor, na construção cinética de adsorção e comparação entre as isotermas de corantes reativos juntamente com o bagaço da laranja, Ströher et al. (2012) e Zonato et al (2018). A primeira utilizou membranas cerâmicas ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) Shumacher GmbH-Ti 01070 e tamanhos de partículas de 0,5 mm. Zonato et al (2018) compararam a adsorção do BL com um corante bifuncional Azul, Tiafix (SEGN 125%) e preto direto (DirectX Black), realizado em batelada, com tamanhos de partículas $< 355 \mu\text{m}$. Os estudos citados se diferenciaram no modo de secagem comparados a este trabalho, visto que o BL passou por secagem convectiva num soprador de ar quente por Stroher (2008) e em estufa a temperatura constante por Zonato et al (2018). Ströher (2010) constatou que a maior adsorção ocorre no comprimento de onda de 600 nm.

Para o presente trabalho o bagaço de laranja não foi lavado com água destilada, sua secagem foi feita de forma natural ao sol, sem a análise de temperatura para a operação ou controle do fluxo de ar, as diferenças entre os estudos resultaram na ineficiência dos resultados para a construção das isotermas.

4.3.3. Cinética de adsorção

A Figura 9 apresenta o modelo de pseudo-primeira ordem que foi construído a partir da Eq. (2).

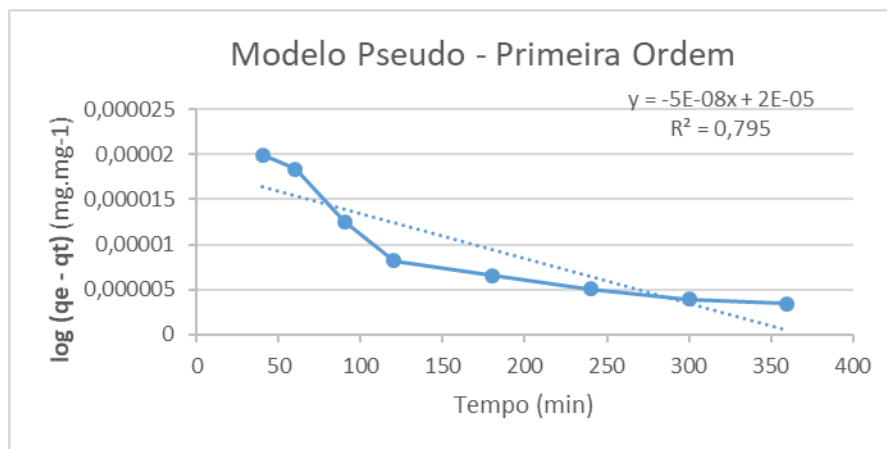


Figura 9 - Cinética de adsorção da cinza da casca do arroz

A partir do ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, foi possível obter os parâmetros apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem

q_e (mg mg ⁻¹)	q_{exp} (mg mg ⁻¹)	K_1 (mg mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(R ²)
0,001	1,000046053	9,00174E-06	0,795

Verifica-se que os dados obtidos referentes a CCA não se ajustaram apropriadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem, esta divergência pode estar associada ao baixo coeficiente da constante do modelo (k_1) de 9,00174E-06 quanto pelo valor obtido para q_e calculado (1,000046053), valor superior ao obtido experimentalmente (0,99999999 mg mg⁻¹). O estudo não obteve um bom coeficiente de ajuste ($R^2 = 0,795$), que não se aproximou da unidade.

4.3.4. Pseudo-segunda ordem

A Figura 10 apresenta o modelo de pseudo-primeira ordem que foi construído a partir da Eq. (4).

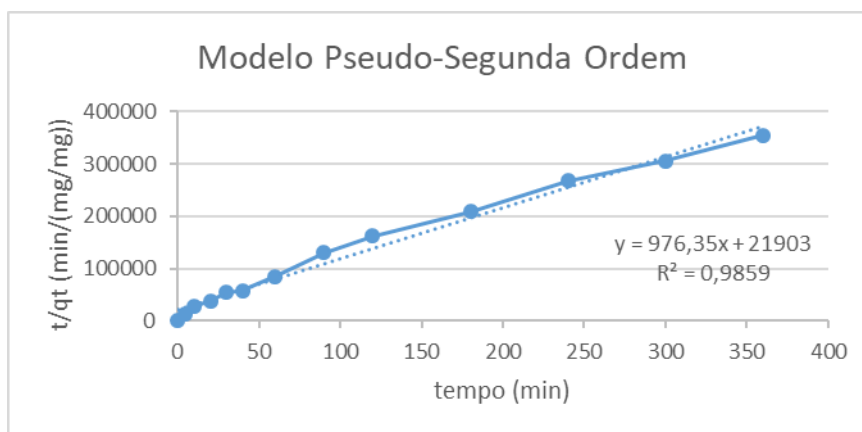


Figura 10 - Modelo de segunda ordem da CCA

A partir do ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, foi possível obter os parâmetros apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem

q_e (mg mg ⁻¹)	q_{exp} (mg mg ⁻¹)	K_2 (mg mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(R ²)
0,001	0,000994902	0,046447007	0,9859

Obteve-se um bom coeficiente modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9859$) para a CCA com uma capacidade adsorptiva de 0,000994902 mg mg⁻¹. Comparando os resultados obtidos entre o modelo de pseudo-primeira ordem com o pseudo-segunda ordem, observa-se que o pseudo-segunda ordem foi o que mais se adequou, apresentando um valor de ajuste menor ($R^2 = 0,9859$).

Para Cavalcante (2021), na remoção de BPA (bisfenol A) com a CCA, o modelo cinético que melhor se ajusta foi o de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação linear de 0,998. Para o estudo de Barcellos et al. (2009), corante reativo com CCA, também seguiu o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem.

5. Conclusões

O processo de adsorção mostrou-se ser de fácil aplicação, apresentando-se como processo viável quanto a remoção do *Reactive Blue 222*, utilizando a CCA.

Os testes com o bagaço da laranja foram inconclusivos, pois ele soltou cor na solução inicial, há necessidade de mais estudos para identificar os compostos que inibem a adsorção e sobre o método de secagem do adsorvente.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção foi de 350 minutos para a cinza da casca de arroz, visto que não foi possível atingir o equilíbrio para o bagaço de laranja. Sugere-se que sejam estudados o efeito de diferentes comprimentos de onda na adsorção, bem como no aprofundamento do estudo sobre os componentes do BL e sua interação com o corante.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adequou ao estudo, para a CCA, o que significa que a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Ocorre em toda faixa de

tempo de adsorção e acontecem trocas de elétrons entre adsorvente e adsorvato, sendo de natureza química.

Referências

- ABIT** - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- BARCELLOS, I. O.; GIOVANELLA, R.F.; CHIARELLO, L. M. & BLOSFELD, A. M.** *Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz*. Dynamis, v. 15, n. 2, p. 1-6. 2009
- CASTRO, V. Dos S.** *Remoção de corante amarelo crepúsculo utilizando casca de arroz tratada como adsorvente*. 2019. 47f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão. 2019.
- CAVALCANTE, L. C.** *Remoção de preto reativo 5 e bisfenol por adsorção com carvão ativado e cinza de casca de arroz*. 2021. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.
- CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F. de; SOUSA, D. N. R. de & GIRÃO, J. H. S.** *Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn (II) em soluções aquosas*. Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1378-1383, jun. 2009.
- CUNHA, B. Dos S.** *Utilização de biossorventes alternativos na remoção de corantes têxteis*. 2014. 55f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira. 2014.
- DARGO, H.; GABBIYE, N. & AYALEW, A.** *Removal of Methylene Blue Dye from Textile Wastewater using Activated Carbon Prepared from Rice Husk*. International Journal of Innovation and Scientific Research. v. 9, n. 2, p. 317-325, sep. 2014.
- EPAGRI** - Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. 2020. Disponível em: <<https://www.epagri.sc.gov.br/index.php/2020/05/06/estudo-inedito-da-epagri-ciram-garante-dados-mais-precisos-da-area-cultivada-de-arroz-em-sc/>>. Acesso em: 29 mar. 2021.
- FORMICA, B. C. & BRUDZINSKI, P. B.** *Caracterização e avaliação das propriedades adsorptivas da casca de laranja na remoção do corante direct blue 86*. 2015. 78f. TCC (Trabalho de conclusão de curso de Bacharel em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2015.
- HO, Y. S. & MCKAY, G.** *A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith*. Resources, Conservation and Recycling, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999.
- MARÍN, S. L. A.** *Remoção dos corantes têxteis c.i. reactive blue 203 e c.i. reactive red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente*. 2015. 152 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.
- MENEZES, A.C.P.F.; SANTOS, H.C.F.; JESUS, A.P.; OZANSKI, G.D. & SILVA CASTRO, C.F.S.** *Ponto de carga zero - (pcz) em carvões de súberes extraídos de espécies arbóreas do cerrado brasileiro*. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA, 10, 2017, Goiânia. Resumo. Goiânia: 2017.
- NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q. M. & RAULINO, G. S. C.** *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. ISBN: 978-85-7485-186-0.
- PENHA, R. S.** *Casca de arroz como adsorvente para íons de metais pedados: caracterização e modificação química*. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2009.
- RIBEIRO, G. A. C.** *Remoção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por adsorção em casca de arroz*. 2012. 109f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2012.

ZONATO, R.; BOINA-FREIRE R. & RIBEIRO, V. *Utilização de bagaço de laranja como adsorvente alternativo para remoção de cor de águas residuais.* IN: CONGRESSO DE QUÍMICA, 22, São Paulo. 2018. Resumo. São Paulo: 2018.

SANTOS, C. M. *Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água.* 2015. 126f. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambientais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba. 2015.

SARAF, S. & Vaidya, V. K. *Optimization of Biosorption of Reactive Blue 222 by Dead Biomass of Rhizopus arrhizus NCIM997 Using Response Surface Methodology.* Industrial Chemistry, v. 2, n. 2, mar. 2016.

SILVA, A. J. da. *Uso da casca de arroz (Oryza Sativa L.) in natura e modificada como adsorventes para remoção do azul de metileno.* 2019. 57 f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, 2019.

SILVA, A. T. da. *Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis.* 2005. 36 f. TCC (Trabalho de Conclusão de curso em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SILVA, J. E. da; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; S.; LEONARDO, F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G. D.; NASCIMENTO, R. F. & SOUSA NETO, V. de O. *Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético.* Revista Virtual de Química. v. 10, n. 5, p. 1248-1262, nov. 2018.

SILVA, S. K. C. *Remoção do corante têxtil c.i. reactive blue 203 utilizando casca de manihot esculenta crantz como adsorvente.* 2019. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFRSA, Mossoró. 2019.

STRÖHER, A. P. *Tratamento por adsorção em bagaço de laranja de um efluente da indústria têxtil.* 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

STRÖHER, A. P.; MENEZES, M. L. de; FIORENTIN, L. D. & PEREIRA, N. C. *Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans.* E-Xacta, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 27-37, jul. 2012.