

UTILIZAÇÃO DA CASCA DE AIPIM COMO ADSORVENTE NATURAL PARA A REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL

Eduarda Locatelli (UNISATC), E-mail: locatelliduda@hotmail.com
Carolina Resmini Melo Marques (UNISATC), E-mail: carolina.melo@satc.edu.br
Eloiza Rossi (UNISATC), E-mail: eloizarossi@hotmail.com
Aline Resmini Melo (UNISATC), E-mail: aline.melo@satc.edu.br

Resumo: A indústria têxtil vem crescendo muito ao longo dos anos e o consumo do volume de água para o tingimento das fibras também, gerando uma quantidade maior de efluentes que podem estar contaminados e são prejudiciais ao ambiente aquático e aos seres humanos. Muitos estudos estão sendo feitos para que esses problemas sejam resolvidos, uma alternativa bastante econômica e eficaz é a utilização de adsorventes naturais para a adsorção dos corantes. O objetivo do estudo foi avaliar a viabilidade da casca de aipim como adsorvente natural para a remoção de corantes. Esse processo foi simulado utilizando como adsorvente a casca de aipim, e o efluente foi simulado em laboratório utilizando o corante reativos Bezaktiv Vermelho S-Matrix 150. Foi analisada a cinética de adsorção da casca de aipim para o efluente simulado. A área superficial específica foi de $1,430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O ponto de carga zero da superfície do material adsorvente foi pH próximo a 4,2. O tempo necessário para atingir o equilíbrio de remoção foi de aproximadamente 250 minutos. Dentre os modelos cinéticos estudados o melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem. A utilização da casca de aipim mostrou ser uma alternativa na remoção do corante, além de ser um adsorvente de baixo custo.

Palavras-chave: Água, Corante Reativo, Adsorção, Efluentes.

USE OF AIPIM PEEL AS A NATURAL ADSORBENT FOR TEXTILE COLOR REMOVAL

Abstract: The textile industry has grown a lot over the years and the consumption of the volume of water for dyeing the fibers also, generating a greater amount of effluents that can be contaminated and harmful to the aquatic environment and to humans. Many studies are being done to solve these problems, a very economical and effective alternative is the use of natural adsorbents for adsorption of dyes. The objective of the study was to evaluate the viability of cassava peel as a natural adsorbent for dye removal. This process was simulated using cassava peel as adsorbent, and the effluent was simulated in the laboratory using the reactive dye Bezaktiv Red S-Matrix 150. The adsorption kinetics of cassava peel to the simulated effluent was analyzed. The specific surface area was $1,430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The zero charge point of the surface of the adsorbent material was pH close to 4.2. The time required to reach removal equilibrium was approximately 250 minutes. Among the kinetic models studied, the best fit was the pseudo-second order. The use of cassava peel proved to be an alternative for removing the dye, in addition to being a low-cost adsorbent

Keywords: Water, Reactive Dyes, Adsorption, Effluents

1. Introdução

O Brasil é o quarto maior produtor e consumidor de denim e o quarto maior produtor de malhas do mundo. Com 25,5 mil empresas em todo o País e 16,7% dos empregos, sua produção média têxtil é de 2,04 milhões de toneladas por ano e um faturamento da cadeia têxtil e confecção de R\$185,7 bilhões (ABIT, 2020).

Por isso, a indústria têxtil destaca-se como fonte significativa de contaminação de ambientes aquáticos, resultando em efluentes com grandes quantidades de corantes (MOKHTAR et al., 2017; TEMESGEN; GABBIYE; SAHU, 2018). Com isso as empresas buscam o desenvolvimento de processos que sejam mais eficientes, e que gerem uma quantidade mínima de resíduos. Os corantes reativos destacam-se dentre as demais classes de corantes devido ao fato deles formarem ligações fortes com as fibras

têxteis, gerando boas características de solidez e brilho nos produtos, fazendo com que sejam os mais utilizados (MATOS et al., 2013).

Os métodos convencionais para descontaminação de águas provenientes da indústria têxtil contendo corantes são economicamente desfavoráveis e tecnicamente complexos (CARDOSO et al., 2011). Uma das principais técnicas para a remoção do corante é o processo de adsorção, que representa uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, e é muito utilizado devido a sua eficiência, sua simplicidade de processamento, seu baixo custo, variedade de materiais potencialmente utilizáveis (ROCHA et al., 2012; MEDEIROS et al., 2019). Os materiais que são normalmente descartados na natureza, como resíduos industriais e agrícolas, podem ser reutilizados em sistemas de tratamentos como adsorventes, melhorando a eficiência dos mesmos e agregando valor ao rejeito industrial (PEREIRA et al., 2019).

Sendo assim, o objetivo do trabalho foi avaliar a viabilidade da utilização da casca de aipim como adsorvente natural para a remoção do corante reativo Bezaktiv Vermelho S-Matrix 150.

2. Material e Métodos

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

A casca de aipim que foi utilizada nos experimentos foi fornecida por uma agricultora, do município de Treviso, localizado no Estado de Santa Catarina. Inicialmente a casca de aipim foi lavada com água corrente para remoção de areia, restos de amido e detritos em geral (A), secas ao sol por 48 horas (B), trituradas em um triturador de milhos/grãos e peneiradas a fim de obter uma granulometria mais homogênea, assim como reduzir ao máximo a presença da parte mais escura da casca de aipim (C), conforme Figura 2.

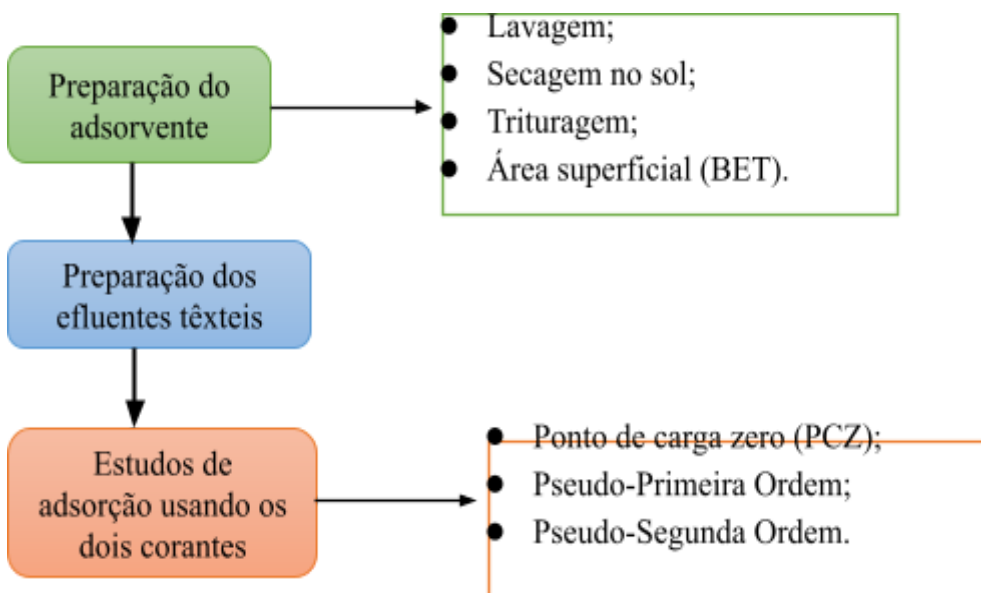


Figura 1: Procedimento experimental



Figura 2: Casca de aipim

A área superficial da casca de aipim foi determinada pelo método de BET. Utilizou-se o equipamento da marca Quantachrome, modelo Quadrasorb Evo, com o software de processamento QuadraWin. O gás adsorvente utilizado foi o gás nitrogênio 5.0. Essa análise foi realizada pelo LACAMI (Laboratório de Caracterização Microestrutural), no CTSATC (Centro Tecnológico da Satc).

O efluente foi simulado em laboratório, apenas com água destilada e corante, a solução foi preparada na concentração de $0,4 \text{ g L}^{-1}$. Para caracterizar os efluentes sintéticos, foram medidas a cor aparente, turbidez e absorvância através da utilização do espectrofotômetro UV/VIS modelo Spectroquant® Pharo 100. Também foi realizada a medição do pH, através de um pHmetro de bancada modelo Quimis®.

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Fenômenos de Transferência e Operações Unitárias II, do Curso de Engenharia Química da UniSatc, no qual contém uma bancada de adsorção em batelada, balança analítica, pHmetro de bancada modelo Quimis® e um espectrofotômetro UV/VIS modelo Spectroquant® Pharo 100. E para a realização do processo de adsorção em batelada foi utilizado o banho termostático de bandeja agitada (tipo Dubnoff), para 10 erlenmeyers.

De acordo com Lessa (2018), o ponto de carga zero corresponde a determinação de um valor de pH do meio em que um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Para a sua determinação foi realizado o método potenciométrico. O procedimento consistiu na análise de pH de 10 soluções de 50 ml de KCl 0,1 M, com pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11) nos erlenmeyers, os pH foram ajustados com soluções de 0,1 M de HCl e 0,1 M de NaOH e acréscimo de 0,4 g do adsorvente, pelo período de 12 horas de contato. A determinação do pH foi pelo pHmetro modelo Quimis® (RIBEIRO, 2012; SILVA 2019).

A capacidade de adsorção (q_e q_s) é obtida pela quantidade de corante adsorvida pelos adsorventes. 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. Para utilizar os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem é necessário a determinação da concentração de equilíbrio, dada pela Eq. 1 (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde: $q_e q_e$ - Capacidade de adsorção (mg g^{-1}); $C_o - C_o$ - Concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}); $C_e C_e$ - Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}); $V V$ - Volume da solução (L); $m m$ - Massa do adsorvente (g).

Muitos modelos cinéticos lineares são usados para descrever o mecanismo controlador do processo de adsorção, e os modelos aplicados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012). O modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado é apresentado 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: $q_{ed} q_{ed}$ - Quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_t - q_t$ - Quantidade de adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo (min^{-1}); $k_1 - k_1$ - Constante de velocidade de adsorção do modelo cinético pseudo-primeira ordem (min^{-1}); $t t$ - Tempo (min^{-1}).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado é apresentado pela Eq. 3 (HO; MCKAY, 1999):

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

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

No estudo da cinética de adsorção foram utilizadas soluções de corante com o pH determinado através do ponto de carga zero. Para a condução dos ensaios, foram adicionados 0,4 g de casca de aipim em 50 mL da solução do corante Bezaktiv Vermelho S-Matrix 150, as amostras foram submetidas à agitação constante de 180 rpm e temperatura de 30 °C em intervalos de tempo de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340 e 360 minutos.

Alíquotas das amostras foram coletadas nos intervalos de tempo pré-estabelecidos e as leituras realizadas em espectrofotômetro. Sendo possível construir a curva cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para determinar parâmetros de equilíbrio.

3. Resultados e Discussões

A área superficial foi determinada pelo método (BET), e os resultados são: área superficial – BET ($1,430 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$); volume total dos poros ($0,003405 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$); raio médio de poros ($47,6118 \text{ \AA}$); diâmetro médio dos poros ($95,2236 \text{ \AA}$).

Observa-se que a área superficial específica da casca de aipim foi de $1,430 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ apresentando valores extremamente baixos como no caso de Mangottiri et al. (2016) que obtiveram uma área superficial de $0,0897 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ da casca de aipim, percebe-se que ocorre divergência entre os valores, mas é considerado válido pois a diferença da área superficial é pequena. Para Rabelo (2018), quando a área superficial é baixa significa que a proporção adsorvida é pequena e isso são características de materiais não porosos,

valor esperado para materiais lignocelulósicos.

O diâmetro médio de poros apresentou um valor de 95,2236 Å, e segundo a IUPAC (1985), indica que a casca de aipim possui em sua maioria a presença de microporos, a qual considera microporos materiais com diâmetro inferior a 200 Å.

Conforme Rombaldo (2015) o volume total de poros para a fibra de juta *in natura* foi de 0,003 cm³.g⁻¹, caracterizando o material de baixa área superficial e volume de poros praticamente nulo.

Na Figura 3 observa-se a representação gráfica da variação do ΔpH em função do pH inicial para a determinação do PCZ da casca de aipim.

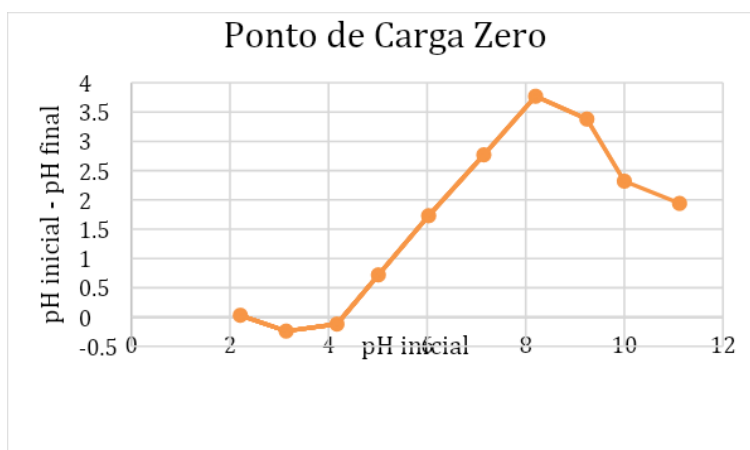


Figura 3: Resultados do Ponto de Carga Zero

Através da análise do gráfico observa-se que o pH do ponto de carga zero é em torno de 4,2.

Foi construída a curva analítica do corante reativo Bezaktiv Vermelho S-Matrix 150, com o pH obtido no ponto de carga zero e no intervalo de concentração de 0,10 a 0,70 g L⁻¹. A medida da absorbância utilizada foi realizada em um espectrofotômetro UV/VIS modelo Spectroquant® Pharo 100. A equação da reta obtida e o seu respectivo coeficiente de determinação são: $y = 0,1496x - 0,0567$; $R^2 = 0,9835$.

Após as curvas analíticas construídas, iniciou-se os testes de adsorção da casca de aipim para o corante que foram colocados no banho termostático

Cada alíquota dos corantes reativos com a casca de aipim foram retiradas nos tempos pré estabelecidos e construídos gráficos para determinar seu equilíbrio, conforme Figura 4. Esse gráfico representa a cinética obtida em pH 4,2 (definido como ótimo para os ensaios de adsorção), em função do tempo de contato e das quantidades adsorvidas. Observa-se que o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio foi em torno de 250 minutos para o corante.

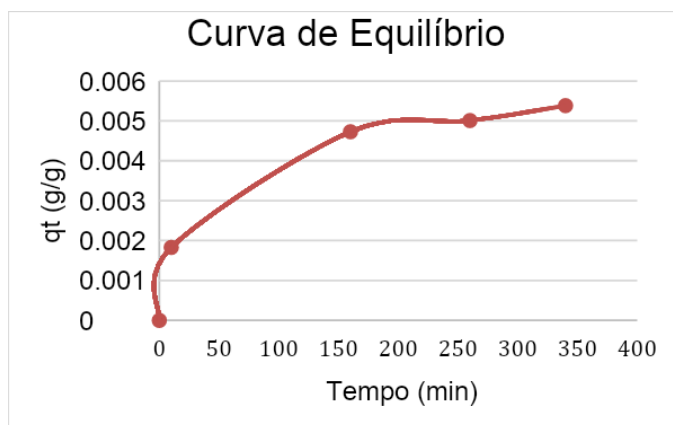


Figura 4: Corante vermelho

Além da determinação do tempo de equilíbrio, fez-se ainda o estudo cinético, obtendo-se as equações de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem com os resultados experimentais. A Figura 5 apresenta o modelo de pseudo-primeira ordem que foi construído seguindo a Eq. 2.

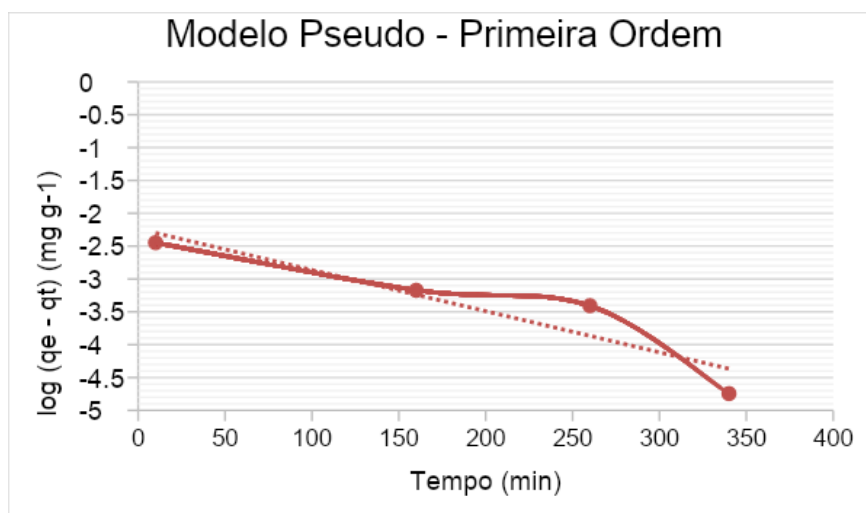


Figura 5: Modelo de Pseudo-Primeira ordem para o corante vermelho

Os parâmetros referentes ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem foram: concentração inicial ($C_i = 0,4 \text{ g L}^{-1}$), quantidade adsorvida ($q_e = 0,00579562 \text{ g g}^{-1}$), quantidade adsorvida experimentalmente ($q_{\text{exp}} = 0,00540000 \text{ g g}^{-1}$), constante da velocidade ($k_1 = 0,01360424 \text{ g g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e coeficiente de determinação linear ($R^2 = 0,8625$).

Os dados experimentais do corante vermelho para a casca de aipim não apresentaram um bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, verificado por seu coeficiente de correlação (R^2) que não se aproximou da unidade.

A Figura 6 apresenta o modelo de pseudo-segunda ordem que foi elaborado seguindo a Eq. 3.

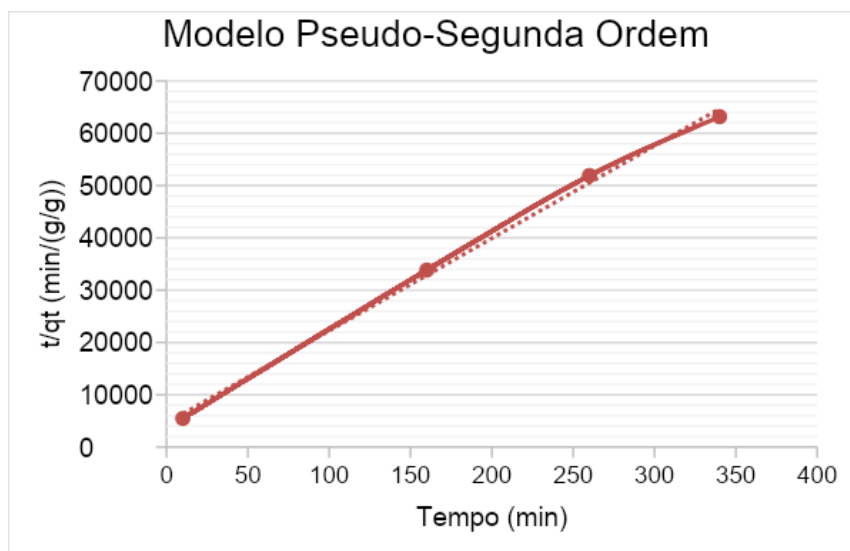


Figura 6: Modelo de segunda ordem para o corante vermelho

Os parâmetros referentes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram: concentração inicial ($C_i = 0,4 \text{ g L}^{-1}$), quantidade adsorvida ($q_e = 0,00558685 \text{ g g}^{-1}$), quantidade adsorvida experimentalmente ($q_{\text{exp}} = 0,00540000 \text{ g g}^{-1}$), constante da velocidade ($k_1 = 0,03915341 \text{ g g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e coeficiente de determinação linear ($R^2 = 0,9969$).

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que o corante vermelho no modelo de pseudo-segunda ordem apresentou resultados melhores quando comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem, assim como forneceu o melhor coeficiente de correlação linear (R^2), que se aproximou muito de 1. Observa-se também uma proximidade maior da quantidade adsorvida experimentalmente (q_{exp}) com o q_e obtido no modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que houve uma melhor adequação deste modelo aos dados obtidos, tornando-o o melhor ajuste (NASCIMENTO, 2014).

Em outros trabalhos, com adsorventes diferentes, para corante reativo o modelo de pseudo-segunda ordem também foi o que melhor se ajustou. Para o adsorvente da casca de coco, na remoção de azul reativo 19, o modelo que melhor se adequou foi o de pseudo-segunda ordem (ISAH et al., 2015). Já para o estudo realizado por Malakootian e Heidari (2018), com pó de semente de erva *Plantago Ovata (psyllium)* na remoção do corante laranja reativo 16 com eficiência de remoção de 94% o melhor modelo que se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem. Sendo possível constatar um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

4. Conclusões

1. Em relação a área superficial (BET), foi de $1,430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, esse valor baixo significa que a proporção adsorvida é pequena e isso são características de materiais não porosos, valor esperado para materiais lignocelulósicos.
2. O tempo para atingir o equilíbrio de adsorção do sistema estudado foi de 250 minutos. Para trabalhos futuros sugere-se que sejam realizados outros testes, como por exemplo utilizando refrigeração, no qual consiste em adicionar o adsorvente na solução de corante e deixar na geladeira por 24 h, após isso retirar as alíquotas e realizar as leituras em espectrofotômetro. Além disso, pode-se utilizar outras cores de corantes reativos, como o amarelo e o laranja.
3. Observou-se que o corante vermelho no modelo de pseudo-segunda ordem

apresentou resultados melhores quando comparados ao modelo de pseudo-primeira ordem. Isso significa que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido.

4. Ocorreu uma pequena quantidade de adsorção, utilizando a casca de aipim, com isso mais testes devem ser realizados considerando mais variáveis e uma possível associação de dois ou mais adsorventes ou processos.

Referências

ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Dados do setor têxtil: 2020**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S. de & PEREIRA, S. de F. P. *Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution*. Journal of Environmental Management, v. 92, p. 1237-1247, 2011.

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, mar. 1999.

IUPAC (International Union of Pure and Chemistry). *Reporting Physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity* (recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619. 1985.

ISAH, U.; ABDULRAHEEM, G.; BALA, S.; MUHAMMAD, S. & ABDULLAHI, M. *Estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmica da adsorção do corante CI Reactive Blue 19 em carvão ativado à base de casca de coco*. Biodeterioração e biodegradação internacional, v. 102, p. 265-273, ago. 2015.

LESSA, R. S. de F. *Remoção de corantes azos aniônicos por adsorção em sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano*. 2018. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MALAKOOTIAN, M. & HEIDARI, M. R.; *Reactive orange 16 dye adsorption from aqueous solutions by psyllium seed powder as a lowcost biosorbent: kinetic and equilibrium studies*. Applied Water Science, p. 1-9, out, 2018.

MANGOTTIRI, V.; AJITHKUMAR, P. S; SINGH, R. P & NARAYANAN, N. *Mass transfer kinetics using two-site interface model for removal of Cr (VI) from aqueous solution with cassava peel and rubber tree bark as adsorbents*. Journal of industrial and Engineering Chemistry, v. 21, p. 635-643, fev. 2016.

MATOS, T. T. da S.; JESUS, A. M. D. de; ARAÚJO, B. R.; ROMÃO, L. P. C.; SANTOS, L. O. dos & SANTOS, J. M. *Application of Industrial Byproducts Removal of Dyes Reactive Textile*. Revista Virtual Química, v. 5, p. 840-852, 2013.

MEDEIROS, J. F.; BERNI, J. V.; DIÓRIO, A.; SARAIVA, A. C. B.; GOMES, M. C. S. & PEREIRA, N. C. *Remoção de cor da glicerina bruta por adsorção em carvão ativado vegetal*. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 8, n. 2, p.440-454, mar. 2019.

MOKHTAR, N.; AZIZ, E. A.; ARIS, A.; ISHAK, W. M. F. W. & ALI, N. S. M. *Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of Eucheima Spinosum*. Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 5, n. 6, p. 5721-5731; 2017.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q. & RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: UFC. 2014. 258 p.

PEREIRA, V. C.; NASCIMENTO, P. M. K. de B. do; NUNES, C. N.; GIMENES, M. L.; CORDEIRO, P. H. Y.; LIMA, L. da S. de & QUINÁIAA, S. P. *Remoção de alprazolam em águas contaminadas: avaliação de adsorventes alternativos*. Revista Virtual de Química, Guarapuava, v. 11, n. 3, p. 893-908, maio. 2019.

RABELO, J. *Estudo da macrófita Typha sp como material adsorvente na remoção das espécies metálicas Cd (II), Cu (II), Cr (III) e Zn (II) em meio aquoso*. 2018. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

ROCHA, O. R. S. da; NASCIMENTO, G. E. do; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. da & DUARTE, M. M. B. *Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.* Química Nova, vol.35 no.7 São Paulo, 2012.

ROMBALDO, C. F. S. *Fibras naturais como matéria-prima para a produção de carvão ativado.* 2015. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de São Paulo, Campinas.

TEMESGEN, F.; GABBIYE, N. & SAHU, O. *Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent.* Surfaces and Interfaces, v. 12; p. 151–159; 2018.