

AVALIAÇÃO DA CASCA DA SEMENTE DA SERINGUEIRA (*HEVEA BRASILIENSIS*) COMO ADSORVENTE: ESTUDO CINÉTICO

M. S. P. CARNEIRO¹, E. Z. MEGALE¹, F. E. A. CATUNDA JR² e M. F. MENDES¹

¹ Universidade Federal de Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão, Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológica

E-mail para contato: matheuspcarneiro@gmail.com

RESUMO – O trabalho consiste na análise do tratamento de efluentes contaminados com corantes através da adsorção. Foi utilizada uma solução de alaranjado de metila, a fim de simular um efluente têxtil e como adsorvente foi utilizada a casca da semente da seringueira. Foram avaliadas as cascas das sementes sem tratamento (CS), a casca calcinada (CCS) e a casca calcinada e submetida a um tratamento químico utilizando solução de HNO₃ 15% (CCS-T). Os experimentos foram realizados em batelada para analisar a eficiência de cada um dos tratamentos, utilizando solução com concentração inicial de 100 mg/L e uma massa de adsorvente constantes, 0,15 g. A análise da absorbância foi realizada em intervalos ao longo de 6 h de experimento. Pode-se verificar, através dos dados experimentais, que ao se utilizar a CCS-T, obteve-se a melhor eficiência no tratamento da remoção do alaranjado de metila, pelo fato de a concentração do corante ter sido reduzida a 55,98 mg/L enquanto para o CCS chegou a 75,53 mg/L e com o CS não houve adsorção. A capacidade máxima de adsorção de alaranjado de metila foi de 7,59 mg/g, pelo adsorvente CCS-T. Dois modelos cinéticos foram utilizados para modelar os dados experimentais obtidos pelo adsorvente CCS-T e o modelo cinético que melhor correlacionou os dados experimentais foi o modelo de pseudo-primeira ordem, onde a quantidade adsorvida calculada foi de 7,60 mg/g.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são comumente utilizados em indústrias têxteis, de couro e papel, sendo apontados como um dos principais responsáveis pela contaminação das águas através de seus efluentes, além de serem danosos à saúde, podendo provocar dores de cabeça, alergia e irritações na pele (ZHAI *et al.*, 2014). O impacto causado ao meio ambiente não é menos grave; os resíduos de corantes bloqueiam parte da luz solar, impossibilitando a realização de fotossíntese, diminuindo assim a concentração de oxigênio disponível, causando a mortandade de seres que habitam o corpo hídrico receptor e os que dependem deste (YAGUB *et al.*, 2014). Aliado a isso, o desperdício de água é um fator predominante nestes tipos de indústrias, onde cerca de 150 m³ de água são consumidos para cada tonelada de processamento têxtil, sendo considerada a indústria mais poluidora das águas limpas depois da agricultura (HUSSAIN & WAHAB, 2018). Pelo fato de serem moléculas orgânicas resistentes à digestão aeróbia, estáveis



a luz, calor e agentes oxidantes, o tratamento de rejeitos contendo corantes é realizado de forma deficitária (RANGABHASHIYAM, ANU & SELVARAJU, 2013).

Para sanar este tipo de problema, algumas soluções são viáveis para o tratamento de corantes, dentre elas: coagulação e floculação, osmose reversa, oxidação química, tratamentos biológicos, fotodegradação e adsorção (KUMAR *et al.*, 2010). Segundo Sumanilog *et al.* (2017), a adsorção possui como características a simplicidade na operação, baixo custo de execução, e tem como produto final efluentes de alta qualidade. O processo de adsorção também tem como uma de suas propriedades a alta taxa de remoção das moléculas de corantes, deixando assim poucos fragmentos materiais no solvente após o seu procedimento (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2013). Para a realização da adsorção de corantes, diversos estudos têm sido realizados para a ampliação da utilização de rejeitos agrícolas como adsorventes, tais como: pó de café (RATTANAPAN *et al.*, 2017), casca de coco (ALJEBOREE *et al.*, 2017) e casca de limonia (SARTAPE *et al.*, 2017).

Para este trabalho foi utilizada a casca da semente da seringueira como adsorvente. A seringueira possui um papel econômico fundamental, pois a produção do látex extraído da árvore é matéria-prima para a fabricação da borracha natural. Com isso, os rejeitos da seringueira, como as cascas das sementes, podem ser utilizados para produção de biodiesel e adubo, sendo posteriormente despejados nos campos gerando problemas de descarte e ao meio ambiente (BORHAN *et al.*, 2016). A avaliação da eficiência do adsorvente foi feita comparando-se o processo usando a casca da semente sem tratamento, calcinada e calcinada com tratamento ácido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As sementes da seringueira foram coletadas no estado do Maranhão em fevereiro de 2018 e encaminhadas para a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Em seguida, o material foi quebrado com o auxílio de um martelo para separar as cascas das sementes. O alaranjado de metila P.A. e o ácido nítrico 65% foram adquiridos da Vetec Química Fina (RJ, Brasil).

2.2. Preparação da Solução

A preparação teve início com a pesagem de 0,1 g de alaranjado de metila em uma balança analítica (UniBloc, ATY224) e transferida para um béquer; foi diluído o material em um balão volumétrico de 1,0 L e a solução foi agitada para a completa homogeneização.

2.3. Preparação do Adsorvente

As cascas foram inicialmente lavadas para remoção de impurezas e secas em estufa (DeLeo A35E) à 80 °C por 12 h. O material seco foi moído em um moinho de facas (Willey) e então peneirado para obtenção da granulometria desejada. Para a realização dos experimentos com a casca da semente foi utilizada granulometria -24+80.



Logo após, o material foi calcinado em um forno mufla por 90 min à 400 °C. Parte do material calcinado foi lavado com água destilada, filtrado, colocado em estufa por 12 h à 105 °C para secagem e, posteriormente, reservado para uso no experimento. O tratamento ácido foi realizado utilizando solução de HNO₃ 15%, adicionado na razão 1:1 e calcinado em forno mufla por 20 min à 500 °C. O material foi lavado com água destilada de 5 a 7 vezes para remoção de impurezas e seco em estufa à 105 °C por 12 h e então reservado para uso.

2.4. Determinação da Concentração

A concentração da solução de alaranjado de metila foi determinada a partir de uma curva de calibração realizada em um espectrofotômetro (Bel UV-M51 UV-VISÍVEL), onde o comprimento de onda adotado foi o de 465 nm.

A curva de calibração foi obtida através do ajuste linear de dados de concentração *versus* absorbância; para isso, foi realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro utilizando soluções de concentrações conhecidas (0-35 mg/L).

2.5. Procedimento Experimental

Os ensaios experimentais foram realizados em batelada; em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 0,15 g de adsorvente e 25 mL de solução com concentração inicial de 100 mg/L. Os erlenmeyers foram organizados em uma mesa agitadora (LM-7550) e o experimento foi realizado por 360 min a 180 rpm na temperatura controlada (25 °C). As amostras foram analisadas em intervalos de 60 min. A amostra foi filtrada utilizando papel filtro quantitativo-faixa branca com a finalidade de retirar o adsorvente da solução, interrompendo o processo de adsorção. A concentração da solução foi determinada através da curva de calibração. O experimento foi realizado em triplicata, para os três adsorventes estudados: a casca da semente sem tratamento (CS), calcinada (CCS) e a com tratamento químico (CCS-T).

2.6. Cálculo da Quantidade Adsorvida

O cálculo da quantidade adsorvida (q_e , mg/g) indica a quantidade de adsorvato que foi adsorvido por massa de adsorvente e é calculada através da Equação 1 (LI *et al.*, 2018):

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

sendo C_0 e C_e as concentrações (mg/L) iniciais e de equilíbrio, respectivamente, V o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g). Os dados da quantidade adsorvida no equilíbrio e no tempo serão utilizados na modelagem cinética.

2.7. Modelagem Cinética

Os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira e pseudo segunda ordens foram utilizados para ajustar os dados experimentais e avaliar o mecanismo do processo de adsorção.

O modelo de pseudo-primeira ordem, Equação 2, em sua forma linearizada, parte do princípio que a velocidade de remoção do adsorbato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (LAGERGREN, 1898). Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, Equação 3, em sua forma linearizada, indica que o processo é controlado pela adsorção química e é baseada na capacidade de adsorção do sólido (MCKAY e HO, 1999).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

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

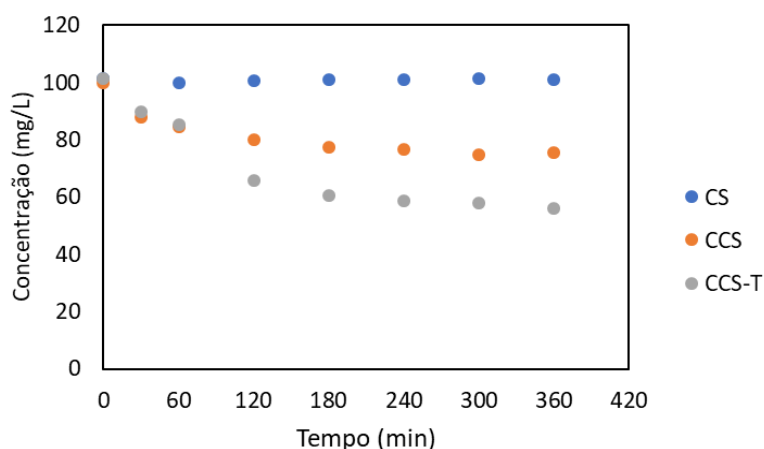
sendo q_e e q_t as quantidades de adsorbatos adsorvidos no equilíbrio e o tempo t (min), k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e k_2 a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.min). Os valores de $q_{e,\text{cal}}$, k_1 , e k_2 podem ser obtidos a partir do ajuste linear dos dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Avaliação da Influência do Tempo de Contato no Processo de Adsorção

A variação da concentração do alaranjado de metila em solução em relação ao tempo de contato pode ser visualizada na Figura 1, em que é possível observar que o aumento do tempo de contato para a CS não favoreceu o processo de adsorção. Nos primeiros 60 min, o processo de adsorção ocorreu da mesma forma para os adsorventes CCS e CCS-T, e que a partir dos 60 min, o processo de remoção foi mais eficiente para a CCS-T, onde a concentração chegou a 55,98 mg/L e para a CCS a concentração mínima foi 75,53 mg/L.

Figura 1 – Variação da concentração com o tempo.



A modelagem cinética foi realizada utilizando os dados experimentais da adsorção utilizando a CCS-T como adsorvente, pois foi o adsorvente que apresentou maior eficiência na remoção do corante.

3.3. Modelagem Cinética

Os valores obtidos das constantes cinéticas, da quantidade adsorvida calculada e dos coeficientes de correlação estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Constantes cinéticas da adsorção do alaranjado de metila em CCS-T.

Concentração Inicial	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
100 mg/L	$k_1=0,0113 \text{ min}^{-1}$	$k_2=7,15 \cdot 10^{-4} \text{ g/mg.min}$
	$q_{e,cal}=7,6 \text{ mg/g}$	$q_{e,cal}=10,7 \text{ mg/g}$
	$R^2=0,9794$	$R^2=0,9520$

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-primeira ordem, pois o valor de $q_{e,cal}$ se aproximou do valor real, que é 7,59 mg/g. É possível concluir através do estudo cinético que a etapa determinante do processo de adsorção é a difusão de partículas, o que também foi mostrado no estudo realizado por Gupta *et al.* (2011).

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos, pode-se observar a diferença da eficiência entre os adsorventes utilizados para a remoção do alaranjado de metila em solução, sendo a casca da semente tratada atingindo os menores valores de concentração com o tempo. Como consequência obteve-se a maior taxa de adsorção em relação aos outros dois adsorventes testados. O modelo cinético que melhor correlacionou os dados experimentais foi o modelo de pseudo-primeira ordem.

5. REFERÊNCIAS

- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F.; Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. 3381-3393, 2017.
- BORHAN, A.; ABDULLAH, N. A.; RASHIDI, N. A.; TAHA, M. F.; Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} from single metal aqueous solution using rubber-seed shell based activated carbon. *Procedia Engineering*, v. 148, p. 694-701, 2016.
- GUPTA, V.K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, v.186, p. 801-901, 2011.
- HUSSAIN, T.; WAHAB, A.; A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. *Journal of Cleaner Production*, v. 198, p. 806-819, 2018.



- KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S.; Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, v. 261, p. 52-60, 2010.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, v. 24, p. 1-39, 1898
- LI, X.; WANG, Z.; NING, J.; GAO, M.; JIANG, W.; ZHOU, Z.; LI, G.; Preparation and characterization of a novel polyethyleneimine cationmodified persimmon tannin bioadsorbent for anionic dye adsorption. *Journal of Environmental Management*, v. 207, p. 305-314, 2018.
- MCKAY, G.; HO, Y. S. Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochem.* v. 34, p. 451-465, 1999.
- RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 629-641, 2013.
- RATTANAPAN, S.; SRIKRAM, J.; KOGSUNE, P.; Adsorption of methyl orange on coffee grounds activated carbon. *Energy Procedia*, v. 138, p. 949-954, 2017.
- SARTAPE, A. S.; MANDHARE, A. M.; JADHAV, V. V.; RAUT, P. D.; ANUSE, M. A.; KOLEKAR, S. S.; Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. 3229-3238, 2017.
- SUMALINOG, D. A. G.; CAPAREDA, S. C.; DE LUNA, M. D. G.; Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes. *Journal of Environmental Management*, v. 210, p. 255-262, 2018.
- YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M.; Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172-184, 2014.
- ZHAI, L.; BAI, Z.; ZHU, Y.; WANG, B.; LUO, W. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 26, p. 657-666, 2018.