



# CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO POR FRUTOS DE NONI (*Morinda citrifolia* Linn)

A. A. F. CÂNDIDO<sup>1</sup>, L. B. S. GONÇALVES<sup>1</sup> e R. N. CUNHA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitário de Patos de Minas, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: aleffcferreira@gmail.com

**RESUMO** – Os efluentes têxteis se caracterizam pela elevada carga de corantes, sendo a adsorção uma técnica promissora para o seu tratamento. Os frutos de noni possuem elevados teores de fibras, no entanto a Agência Nacional de Vigilância Sanitária proíbe a comercialização de produtos alimentícios contendo noni, devido à sua toxicidade. O presente trabalho tem como objetivo verificar a eficácia dos frutos de noni como adsorvente na remoção do corante azul de metileno. Os frutos foram desidratados em secador de bandejas, triturados em liquidificador industrial e submetidos ao peneiramento. Para retirada de sua cor característica as amostras foram tratadas com solução de hidróxido de sódio e ácido cítrico, lavadas com água e submetidas à secagem. Os ensaios experimentais de cinética de adsorção foram conduzidos em batelada, em pH 5, concentração da solução de 50 mg.L<sup>-1</sup> e 1 g de biomaterial. A modelagem matemática foi realizada para avaliar o modelo teórico que melhor prediz a cinética de adsorção. Os resultados apontam a elevada eficiência de frutos de noni na adsorção de azul de metileno, com remoções da ordem de 82%. O modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais com coeficiente de correlação de 0,9961.

## 1. INTRODUÇÃO

Os efluentes têxteis se caracterizam pela elevada carga de corantes, que quando lançados diretamente em corpos d'água, impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (Lalnunhlimi e Krishnaswamy, 2016). Portanto, o tratamento desses efluentes se faz necessário, entretanto, nem todos os corantes podem ser degradados e/ou removidos por meio de processos físicos e químicos, e às vezes os produtos de degradação são ainda mais tóxicos (Spadaro, 1994).

Segundo Gupta e Babu (2006) a adsorção é uma técnica promissora na remoção de substâncias tóxicas da água. Ho e Mckay (1998) e Allen *et al.* (1994) acrescentam, que a técnica de sorção é comprovadamente um processo eficaz e atraente para o tratamento dessas águas residuais contendo corantes. A adsorção pode ser caracterizada como o acúmulo de um ou mais constituintes em uma camada interfacial, ou seja, transferência de um ou mais componentes de uma fase gasosa ou líquida para a superfície de uma fase sólida. Denominando-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção e adsorbato a espécie química retida pelo adsorvente (Antônio, 2003). Adsorventes alternativos que não requerem elevados custos vêm sendo adotados como processos promitentes para remoção de produtos químicos indesejáveis no meio ambiente (Hu e Wang, 2010).

A *Morinda citrifolia* Linn, conhecida popularmente como Noni, é uma árvore originária da Ásia e Polinésia (Kamiya *et al.*, 2004). Suas folhas são arredondadas ou elípticas. O fruto é globular, possui 20 cm de comprimento e sua coloração varia de acordo com o estágio de amadurecimento passando de verde para amarelo claro até se tornar esbranquiçada ou translúcida quando maduro (Macclatchey, 2002). Ressalta-se que o uso alimentício do noni é vetado pela ANVISA. Segundo o referido órgão a comercialização de qualquer alimento contendo noni só poderia ser permitida após a comprovação de sua segurança de uso e registro, conforme determinam as Resoluções nº. 16/1999 e RDC nº. 278/2005, respectivamente. No entanto, relatos toxicológicos impedem a ingestão deste fruto. Dentro desse contexto objetiva-se com este estudo verificar a eficácia dos frutos de noni, como adsorvente na remoção do corante azul de metileno. Faz ainda parte do escopo desta pesquisa, determinar a cinética de adsorção, bem como os modelos teóricos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. O Noni

Os frutos de noni são provenientes da safra de 2018, cuja colheita compreendeu-se entre janeiro a fevereiro, e foram colhidos no perímetro urbano do município de Vazante/MG, na região do Noroeste de Minas. Após a coleta os mesmos foram acondicionados de maneira adequada e conservados à baixa temperatura em freezer à  $-15^{\circ}\text{C}$ . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Química do UNIPAM. Os frutos foram desidratados em secador de bandejas Pardal® PE 60, triturados e submetidos ao peneiramento, tendo sido adotada a amostra retida na peneira de 16 mesh. Para retirada da cor característica do fruto e visando aumentar a liberação dos sítios de bioadsorção, as amostras foram tratadas com solução de hidróxido de sódio a  $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ , ácido cítrico a  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$  e lavadas com água. O bioadsorvente tratado foi em seguida submetido à secagem.

### 2.2. A Solução de azul de metileno

As soluções de azul de metileno foram obtidas pela diluição do reagente P.A. em pó, sendo preparadas soluções nas concentrações de  $20\text{ mg.L}^{-1}$  a  $65\text{ mg.L}^{-1}$ , utilizando-se para tanto a água destilada e deionizada. Os ajustes no valor de  $\text{pH}$  foram realizados com adição de ácido clorídrico ( $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ ) ou hidróxido de sódio ( $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ ). Para monitorar o processo de adsorção do corante adotou-se o comprimento de onda de 540 nm (Colorímetro CL-3003 *Photometer*). O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da curva de calibração foi de 0,9970, indicativo de boa linearidade dos pontos e elevado ajuste da reta aos dados experimentais.

### 2.3. A cinética de adsorção

Os ensaios experimentais de adsorção foram conduzidos em erlenmeyers de 50 mL contendo concentração de azul de metileno a  $50\text{ mg.L}^{-1}$  e  $\text{pH}$  5. Condições essas estabelecidas com base em ensaios preliminares.. O estudo cinético foi realizado em batelada no shaker Quimis®, com massa de bioadsorvente de 1 g em 25 mL de solução. A eficiência do processo de adsorção foi expressa em termos das respostas: porcentagem de remoção (equação 1) e massa de corante retido por unidade de massa do adsorvente  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) dada pela equação 2.

$$R = 100. \frac{(C_i - C)}{C_i} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C)}{m} * V \quad (2)$$

em que:  $C_i$  (mg.L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial do corante na solução,  $C$  (mg.L<sup>-1</sup>) é a concentração do corante remanescente na solução,  $V$  (L) o volume da solução e  $m$  (g) a massa do adsorvente (MATOS *et al.*, 2013). As concentrações de corante residual foram determinadas após realizar a adsorção e a filtração, a partir da curva de calibração. Todas as análises foram realizadas em triplicata, obtendo-se desse modo os desvios padrões.

## 2.4. A modelagem matemática

A aplicação de modelos cinéticos de adsorção fornece parâmetros necessários para completa descrição do processo. Para tal propósito, a literatura fornece vários modelos cinéticos, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Modelos matemáticos de curvas de cinética de adsorção

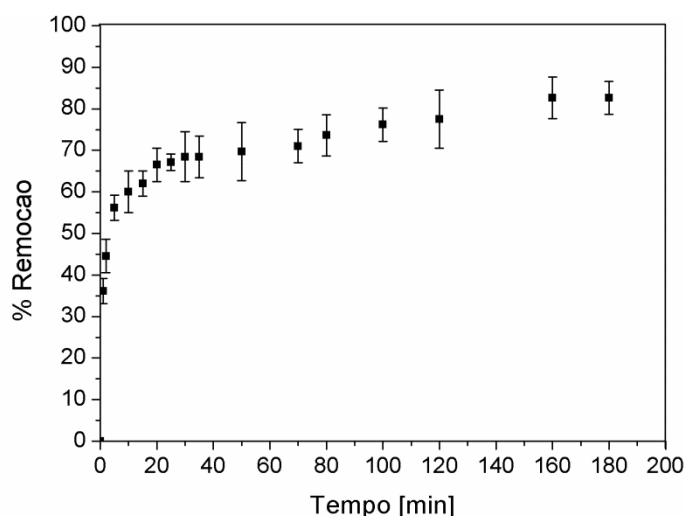
Designação do modelo	Modelo	Equação
Pseudo-Primeira Ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(3)
Pseudo-Segunda Ordem	$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t)$	(4)
Difusão intraparticular	$q_t = k_{dif} t^{1/2}$	(5)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	(6)
Weber e Morris	$q_t = k_d t^{1/2} + c$	(7)

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A cinética de adsorção, ou seja, a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macro poros até as regiões mais interiores desta partícula. Sendo assim, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos, a destacar: a transferência de massa externa, a difusão no poro e a difusão na superfície.

O tempo de contato é um parâmetro importante pois indica, para cada concentração inicial do adsorbato, o comportamento cinético da adsorção de um determinado adsorvente. A Figura 1 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção do azul de metileno no adsorvente de frutos de noni em solução sintética a pH=5 e concentração de corante de 50 mg.L<sup>-1</sup>. A forma simples e contínua da curva até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante na superfície do adsorvente (Bertolini, 2011). Verifica-se que a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção, em que nos primeiros 5 minutos a remoção chegou a 56% aproximadamente. Em 70 minutos a remoção passa a ser em torno de 71%, correspondendo a um aumento de 26,8 % em relação aos cinco minutos iniciais.

Figura 1 – Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno com frutos de noni



As taxas de remoção alcançam o equilíbrio após o tempo de 160 minutos com 82,63% de remoção e um aumento de 16,3 % em relação ao tempo de 20 minutos. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são indicativos de que os adsorventes são eficientes e possibilitando que o tratamento de efluentes seja mais econômico. Ressalta-se que a determinação do tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido se mostra de extrema relevância, pois se trata de um parâmetro fundamental para dimensionar sistemas de adsorção apropriados para o tratamento de efluentes e também, para a obtenção das isotermas de adsorção (Volesky, 2007).

Com o objetivo de investigar os mecanismos envolvidos no processo de biossorção, como transferência de massa e reação química, modelos teóricos foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 2 explicita o resumo do ajuste dos modelos por meio de regressão não linear, dentre esses os parâmetros dos modelos, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os erros médios relativos estimados (SE).

Analisando-se os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) referentes aos modelos matemáticos ajustados nota-se que a magnitude obtida para os modelos de Elovich, Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem apresentaram-se superior a 98%, indicando uma representação satisfatória do fenômeno em estudo. Tal fato é confirmado pelos erros médios relativos desses modelos (menores que 0,05). Confrontando-se os modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem constata-se que os valores de  $q_{eq}$  calculado para este último é bem próximo ao obtido experimentalmente. Este modelo indica que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Ho et al., 1996).

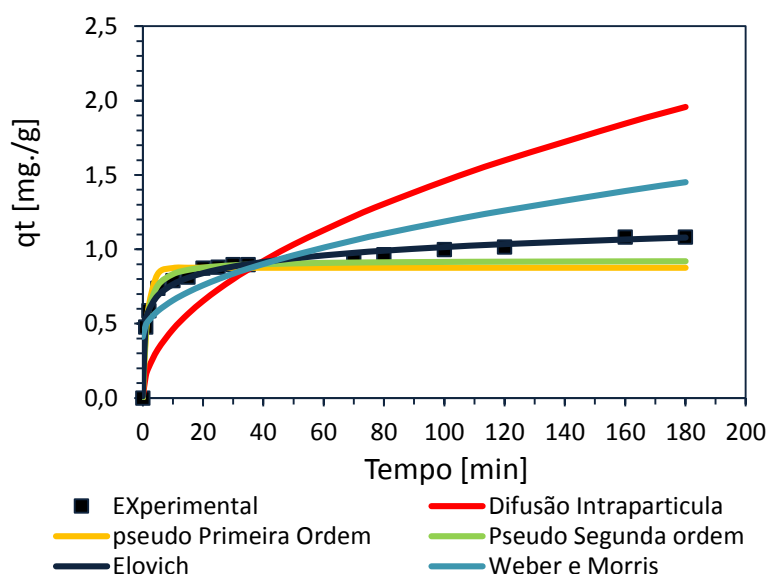
No entanto, dentre esses, o modelo de Elovich esboçou maior coeficiente de determinação, sendo, portanto, o mais aconselhado para descrição da cinética de adsorção de azul de metileno por noni. Ressalta-se que embora a equação de Elovich (Roginsky; Zeldovich, 1934 apud McIntock, 1970) tenha sido desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Surpreendentemente, esta equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes

espécies químicas em meio líquido. A Figura 2 mostra os valores da quantidade adsorvida ( $q_e$ ) obtidos experimentalmente comparando com valores obtidos pelos modelos preditivos. Percebe-se pela figura a predição satisfatória do modelo de Elovich.

Tabela 2 – Ajuste de modelos matemáticos teóricos para predição de cinética de adsorção

Modelos	Parâmetros dos modelos	R <sup>2</sup>	SE
Pseudo-primeira ordem	$K_1 = 0,6092 \text{ min}^{-1}$ $q_{e \text{ CAL}} = 1,082 \text{ mg.g}^{-1}$ $q_{e \text{ EXP}} = 0,8763 \text{ mg.g}^{-1}$	0,9830	0,0408
Pseudo-segunda ordem	$K_2 = 0,9731 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $q_{e \text{ CAL}} = 1,082 \text{ mg.g}^{-1}$ $q_{e \text{ EXP}} = 0,9245 \text{ mg.g}^{-1}$	0,9960	0,0095
Difusão Intrapartícula	$K_{\text{dif}} = 0,1458 \text{ mg g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$	0,6296	0,8897
Elovich	$\alpha = 12,093 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $\beta = 9,1805 \text{ g.mg}^{-1}$	0,9961	0,0093
Weber e Morris	$K_d = 0,0775 \text{ mg g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$ $C = 0,41177 \text{ mg.g}^{-1}$	0,8802	0,2878

Figura 2- Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais de adsorção



## 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos apontam que o material estudado é promissor para ser aplicado como adsorvente em processo de adsorção de efluentes contendo azul de metileno, pois apresenta baixo custo e elevada eficiência de remoção, cerca de 82 %. Através da cinética de adsorção nota-se que o equilíbrio da adsorção é obtido após o tempo de 160 min com 1,08 mg de corante retido por grama de noni. Dentre os modelos teóricos avaliados, o modelo de Elovich foi que melhor se ajustou aos dados experimentais.



## 5. REFERÊNCIAS

- ALLEN, S. J., MURRAY, M., BROWN, P., & FLYNN, O. Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater. *Resources, Conservation And Recycling*, [s.l.], v. 11, n. 1-4, p.25-39, jun. 1994.
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Informe Técnico n. 25, de maio de 2007.
- BERTOLINI, A. R., FUNGARO, D. A. T. C.. *Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão* Cleaner Production Initiatives and challenges for a sustainable world” São Paulo – Brazil – May 18th-20ndth - 2011
- GUPTA, S.; BABU, B. V. Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent prepared from tamarind seeds. *Proceedings of International Symposium & 59th Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2006)*, GNFC Complex, Bharuch. p. 27-30, 2006.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, [s.l.], v. 76, n. 4, p.822-827, ago. 1998.
- HO, Y. S.; Ofomaja, A. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials* v.129, p.137-142, 2006
- HU, S.; WANG, L. V. Neurovascular photoacoustic tomography. *Frontiers in neuroenergetics*, v. 2, p. 10, 2010.
- KAMIYA, K.; TANAKA Y., ENDANG H.; UMAR M.; SATAKE, T. “Chemical Constituents of *Morinda citrifolia* Fruits Inhibit Copper-Induced Low-Density Lipoprotein Oxidation.” *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, [s.l.], v. 52, n. 19, p.5843-5848, 2004.
- LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, n. 1, p. 39-46, 2016.
- MATOS, T. T. S.; de JESUS, A. M. D.; ARAÚJO, B. R.; ROMÃO L. P. C; SANTOS L. O.; SANTOS J. M. Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis. *Revista Virtual de Química*, v. 5, p. 840-852, 2013.
- SPADARO, J. T.; ISABELLE, L.; RENGANATHAN, V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environmental science & technology*, v. 28, n. 7, p.1389-1393, 1994.
- VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water Research*, [s.l.], v. 41, n. 18, p.4017-4029, out. 2007.
- WANG, L.; ZHANG, J.; ZHAO, R.; LI, C.; LI, Y.; ZHANG, C. L. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, v. 254 n. 1-3, p.68–74, 2010.
- MCLINTOCK, I. S. Comments on the Elovich equation. *Journal of Catalysis*, v. 16, p. 126-128, 1970.