
Utilização da biomassa do endocarpo do Cajá (*Spondias Mombin L.*) para remoção de corante de efluentes aquosos

*Use of the Cajá endocarp biomass (*Spondias Mombin L.*) for removing dye from water effluents*

*Utilización de la biomasa del endocarpio de Cajá (*Spondias mombin L.*) para la eliminación de colorante de los efluentes acuosos*

José Manuel Amâncio da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB
josemanuelamancio20@gmail.com

Francisco Ferreira Batista

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB
jesus.ff921@gmail.com

Hiago Aristides da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB
aristideshiago@gmail.com

Clarice Oliveira da Rocha

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB
clarice.rocha@ifpb.edu.br

Antônio José Ferreira Gadelha

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB
antonio.gadelha@ifpb.edu.br

Resumo

*Este trabalho investigou a adsorção do corante azul de metileno em adsorvente obtido a partir do resíduo do endocarpo do fruto do cajá (*Spondias mombin L.*) em sistema de banho finito. O biossorvente foi caracterizado por meio das técnicas de FTIR e Ponto de Carga Zero. A concentração residual do azul de metileno foi determinada por espectrofotometria na região do visível a 665 nm. Realizou-se ensaios de adsorção utilizando 100 mL de solução do corante sob agitação constante. Foram avaliados os efeitos de parâmetros operacionais como massa de adsorvente (1,0 – 5,0 g), pH (2,0 – 12,0) e agitação (20 – 50 rpm), por meio de um*

planejamento experimental composto central 2^3 com 3 repetições no ponto central. Verificou-se que as melhores condições operacionais, utilizando-se uma concentração inicial de corante igual a 25 mg.L^{-1} , foram pH 7,0, massa de adsorvente de 3 g e agitação igual a 50 rpm, atingindo uma remoção de 95,95% do corante. Dados da cinética de adsorção do corante foram melhor representados pelo modelo de pseudo-segunda-ordem. Com relação ao equilíbrio de adsorção, o modelo de Langmuir apresentou boa concordância com os dados experimentais. O adsorvente apresentou Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) em pH igual a 5,01, que é o pH no qual o sólido apresenta carga elétrica neutra em sua superfície.

Palavras-chave: Adsorção; Biossorvente; *Spondias mombin L.*; Tratamento; Efluente têxtil.

Abstract

This work investigated the adsorption of methylene blue dye in adsorbent obtained from the endocarp residue of the cajá fruit (*Spondias mombin L.*) in a finite bath system. The biosorbent was characterized using FTIR and Point of Zero Charge techniques. The residual concentration of methylene blue was determined by spectrophotometry in the visible range at 665 nm. Adsorption tests were performed using 100 mL of dye solution under constant agitation. The effects of some operational parameters were evaluated, such as adsorbent mass (1.0 - 5.0 g), pH (2.0 - 12.0) and agitation (20 - 50 rpm), through a central composite experimental design 2^3 with 3 repetitions at the central point. It was found that the best operational conditions, using an initial concentration of dye equal to 25 mg.L^{-1} , were pH 7.0, a mass of adsorbent of 3.0 g and agitation equal to 50 rpm, reaching a 95.95% removal of the dye. Dye adsorption kinetics data were better represented by the pseudo-second-order model. Regarding the adsorption balance, the Langmuir model showed good agreement with the experimental data. The adsorbent showed Point of Zero Charge (pH_{PCZ}) at pH equal to 5.01, which is the pH in which the solid has a neutral electrical charge on its surface.

Keywords: Adsorption; Biosorbent; *Spondias mombin L.*; Treatment; Textile effluent.

Resumen

Este trabajo investigó la adsorción del colorante azul de metileno en un adsorbente obtenido del residuo del endocarpo del fruto de cajá (*Spondias mombin L.*) en un sistema de baño finito. El biosorbente se caracterizó mediante técnicas FTIR y Punto de Carga Cero. La concentración residual de azul de metileno se determinó mediante espectrofotometría en el rango visible a 665 nm. Las pruebas de adsorción se realizaron utilizando 100 mL de solución de tinte bajo constante agitación. Se evaluaron los efectos de algunos parámetros operacionales, como masa adsorbente (1.0 - 5.0 g), pH (2.0 - 12.0) y agitación (20 - 50 rpm), a través de un diseño experimental compuesto central 2^3 con 3 repeticiones en el punto central. Se encontró que las mejores condiciones de operación, utilizando una concentración inicial de colorante igual a 25 mg.L^{-1} , fueron pH 7.0, una masa adsorbente de 3 g y agitación igual a 50 rpm, alcanzando una remoción de 95% de el tinte. Los datos de la cinética de adsorción de tinte estaban mejor representados por el modelo de pseudo-segundo orden. Encuanto al balance de adsorción, el modelo de Langmuir mostró una buena concordancia con los datos experimentales. El adsorbente mostró un punto de carga cero (pH_{PCZ}) a un pH igual a 5.01, que es el pH en que el sólido tiene una carga eléctrica neutra en su superficie.

Palabras clave: Adsorción; Biosorbente; *Spondias mombin L.*; Tratamiento; Efluente textil.

Introdução

Devido ao rápido desenvolvimento industrial observado nas últimas décadas, a poluição de corpos hídricos por meio de despejos industriais tem se apresentado como um dos graves efeitos indesejados dessa atividade. Muitos processos industriais utilizam diferentes corantes químicos sintéticos para agregar cor ao seu produto final. A maioria das soluções contendo corantes usadas para esse fim são descartadas como efluentes.

Segundo Guarantini e Zanoni (2000), em virtude da elevada demanda, vários milhões de compostos químicos coloridos foram sintetizados no último século, sendo que cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial, sendo que, são disponibilizados 2.000 tipos de corantes apenas para a indústria têxtil.

De acordo com Jorge, Tavares e Santos (2015), estima-se um consumo anual de corantes e pigmentos da ordem de 700.000 toneladas no mundo e 26.500 toneladas no Brasil. Como resultado a esses dados, a estimativa de corantes descartados junto aos despejos dos efluentes da indústria têxtil chega a $1,0 \times 10^6$ kg.ano⁻¹.

Conforme relatam Allègre et al. (2006), para se tingir 1 kg de algodão com corantes reativos são requeridos uma média de 70-150 L de água, 0,6kg de NaCl e 40 g de corante reativo. Além disso, 80.000 toneladas métricas de corantes reativos são produzidas e consumidas a cada ano, mas até 20 – 30% destes corantes aplicados (aproximadamente 2 g.L⁻¹) não são fixados ao tecido e, portanto, contribuem para a coloração e toxicidade do material efluente.

Quando esses efluentes são descartados inadequadamente em corpos hídricos, a cor desses compostos impede a penetração da luz, retarda a atividade fotossintética, inibe o crescimento da biota do meio e também têm tendência a formar quelatos com íons metálicos, os quais promovem microtoxicidade a peixes e outros organismos (ZHANG et al., 2015).

É difícil remover esses corantes de efluentes aquosos usando métodos convencionais de tratamentos devido a sua estabilidade química e a sua estrutura aromática complexa, os quais são resistentes à degradação química, física ou biológica.

Conforme relatam Ezzeddine et al. (2016), o azul de metileno (cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-io) é um corante orgânico catiônico do tipo básico, possuindo estrutura molecular aromática heterocíclica, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar de $319,8 \text{ g.mol}^{-1}$. Bastante utilizado em estudos de adsorção, este pigmento é um dos mais utilizados para colorir materiais como madeira, algodão e papel, é tóxico se inalado ou ingerido, e pode causar irritação, alergias e dificuldades em respirar, vômito, diarreia e náuseas e, segundo Oliveira et al. (2013), a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa e necrose do tecido humano.

Segundo Manikandan et al. (2018), diversas técnicas tradicionais têm sido utilizadas por alguns analistas para remoção de corantes de meios aquosos, por exemplo, precipitação química, troca iônica, filtração por membranas, coagulação, osmose reversa, extração líquido-líquido, ozonização, oxidação eletroquímica e eletrodiálise.

Uma alternativa para tratar águas residuárias contendo corantes é por meio de procedimentos de adsorção que, por sua vez, têm ganhado destaque dentre as técnicas físico-químicas, pois é a que possibilita recuperação do material utilizado, possui alta eficiência e custo relativamente mais baixo, se comparada com as demais (FREITAS et al., 2008).

Os resíduos sólidos agrícolas brutos, como folhas, fibras, cascas de frutas, sementes, etc., e materiais residuais de indústrias florestais, como serragem, casca etc., têm sido usados como adsorventes. Estes materiais estão disponíveis em grandes quantidades e podem ser potenciais adsorventes devido às suas características físico-químicas e baixo custo. Contêm vários compostos orgânicos (lignina, celulose e hemicelulose) com grupos polifenólicos que podem ser úteis para a remoção de corantes mediante diferentes mecanismos.

Diversas biomassas utilizadas para remoção de corantes em meio aquoso mostraram-se eficientes, tais como pó de folha de manga (UDDIN et al., 2017), casca de abacaxi (CHAIYARASKA et al., 2017), cascas de café (KRISHNAMURTHY et al., 2019), guapê - *Eugenia umbelliflora* (POSTAI E RODRIGUES et al., 2018), madeira de pinho (de CAPRARIIS et al., 2018), planta menta (RAWAT e SINGH, 2017), dentre outros materiais, porém,

ainda não foi estudada a eficácia dos resíduos oriundos da produção de polpa de frutas no tratamento de água, especificamente o endocarpo do fruto da cajazeira.

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo estudar a utilização do resíduo do endocarpo do fruto da cajazeira (*Spondias mombim L.*) na remoção de corante azul de metileno de efluentes aquosos por meio da adsorção em banho finito, utilizando-se um planejamento composto central 2^3 com três repetições no ponto central.

Metodologia

Adsorvente

O adsorvente usado neste trabalho foi o resíduo fibroso do endocarpo do fruto da cajazeira (*Spondias mombin L.*), obtido em uma agroindústria produtora de polpas de frutas da região de Sousa-PB. O material foi lavado em água destilada e seco a 65°C , em estufa da marca Tecnal, modelo TE-393 para, em seguida, ser triturado em moinho de facas tipo willye, da marca Fortinox, modelo Star FT 80/1. O adsorvente foi caracterizado pelas técnicas de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , num total de 16 varreduras, utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo FT-IR VERTEX 70, do Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica da ECT-UFRN e pela determinação do Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ}).

Corante

O corante utilizado nos ensaios de adsorção foi o azul de metileno (Marca Dinâmica), um corante orgânico catiônico, cuja fórmula molecular é $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$. O azul de metileno é usado em diferentes tipos de indústria, em particular, têxtil, papel e poliésteres. Esse composto apresenta um pico máximo de absorvância em um comprimento de onda de 665 nm , massa molecular de $319,8\text{ g.mol}^{-1}$ e pKa de cerca de $3,14$ (NCBI, 2020). Foi preparada uma solução estoque com concentração de 1000 mg.L^{-1} e as demais soluções de trabalho foram obtidas a partir da diluição da solução estoque.

Ponto de Carga Zero

A influência do pH foi investigada determinando o potencial de carga zero (PCZ) do material, que é definido como o pH do adsorvente no qual o balanço das cargas positivas e negativas torna-se nulo, ou seja, o pH_{PCZ} indica o valor do pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Utilizou-se a metodologia descrita por Pigatto et al. (2004). A determinação do pH_{PCZ} foi realizada em estudo de batelada, no qual foram adicionados 0,5 g de adsorvente em 50 mL de água destilada, sob diferentes condições de pH inicial variando de 2,0 até 12,0 e determinando o pH final após 24 h de agitação em *shaker* à 50 rpm em temperatura ambiente. Para os ajustes de pH foram utilizadas as soluções HCl 0,1 mol.L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

Planejamento Experimental

Para determinar as melhores condições de trabalho para o estudo de adsorção de corantes têxteis, utilizando como adsorvente o endocarpo do cajá *in natura*, um planejamento composto central 2³ com três repetições no ponto central foi empregado, variando os parâmetros massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação, conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Condições utilizadas no Planejamento Experimental.

NÍVEIS DO FATOR		FATORES	
	Massa de adsorvente (g)	pH	Agitação (rpm)
-1	1,0	2,0	20
0	3,0	7,0	30
+1	5,0	12,0	40

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

A variável resposta foi definida como a capacidade de remoção do corante (% Remoção) dado pela Equação 1:

$$\%Remoção = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Em que C_0 e C_t (mg.L⁻¹) são as concentrações iniciais do corante ($t = 0$) e no tempo t , respectivamente. Para a realização da análise estatística dos

resultados obtidos utilizou-se o *software Statistica 10.0*, no qual foram obtidos a Análise de Variância, a superfície de resposta e o diagrama de Pareto.

Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção do azul de metileno foi realizada no seguinte sistema de trabalho, 50 mg.L⁻¹ de corante; pH 5,0; 5,0 g de adsorvente; 100 mL de solução à 25°C e 50 rpm. Os intervalos de tempo foram pré-estabelecidos, as amostras foram recolhidas com o auxílio de seringa plástica descartável e, em seguida, filtradas em papel filtro qualitativo. A quantificação da concentração de corante residual, foi medida por espectrofotometria em 665 nm. Para determinação da capacidade adsorptiva da biomassa em cada intervalo de tempo (q_t), foi obtida pela Equação 2.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

Em que q_t (mg.g⁻¹) denota a capacidade de adsorção de corante por grama de adsorvente, C_0 e C_e (mg.L⁻¹) as concentrações do corante no início e no equilíbrio, respectivamente, V o volume da solução, e m a massa de adsorvente (g).

Os dados experimentais foram comparados pelo ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem (Albadarin e Mangwandi, 2015) e pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1998), através de regressão não-linear, representados pelas Equações 3 e 4, respectivamente:

$$q_1 = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_2 = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2 + (t/q_2))} \quad (4)$$

Em que k_1 (min⁻¹) e k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) são as constantes dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, respectivamente, e q_1 e q_2 são os valores teóricos da capacidade de bioadsorção a qualquer tempo, t .

Equilíbrio de Adsorção

Os ensaios de equilíbrio foram realizados utilizando-se diferentes concentrações iniciais do corante, mantendo-se as soluções sob agitação constante por 30 minutos em contato com quantidades determinadas de

adsorvente, até que se atingisse o equilíbrio. A quantidade de corante adsorvido (q_t) pela biomassa do cajá ao longo do tempo (t) é determinada pela Equação 2.

Para se avaliar o ajuste dos dados experimentais, foram avaliados os modelos das isotermas de Langmuir (1918), Freundlich (1906) e Redlich-Peterson (1959) descritos pelas Equações 5, 6 e 7, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (5)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{C_e k_{RP}}{(1 + a_{RP} C_e^{b_{RP}})} \quad (7)$$

Em que, q_m (mg.g-1) é a capacidade máxima de bioissorção, k_L (L.mg-1) é a constante de Langmuir, k_F [(mg.g-1).(mg.L-1)-1/nF] é a constante de Freundlich, $1/n_F$ (adimensional) é o fator de heterogeneidade, k_{RP} é a constante de equilíbrio para o modelo de Redlich-Peterson (L.mg-1), a_{RP} é a constante de equilíbrio para o modelo de Redlich-Peterson (L.mg-1) b_{RP} e b_{RP} é o expoente do modelo de Redlich-Peterson.

A análise de regressão dos dados experimentais foi realizada utilizando-se um software Statística 10.0 e a precisão do ajuste dos dados foi medida pela avaliação do Coeficiente de Determinação (R²).

Resultados e discussão

Caracterização do material

Análise de FTIR

A Figura 1 mostra o espectro de absorção da análise de FTIR na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Esta técnica apresenta com maior clareza a composição do material em estudo com relação à presença de grupos funcionais presentes que estão associados aos diferentes componentes da amostra.

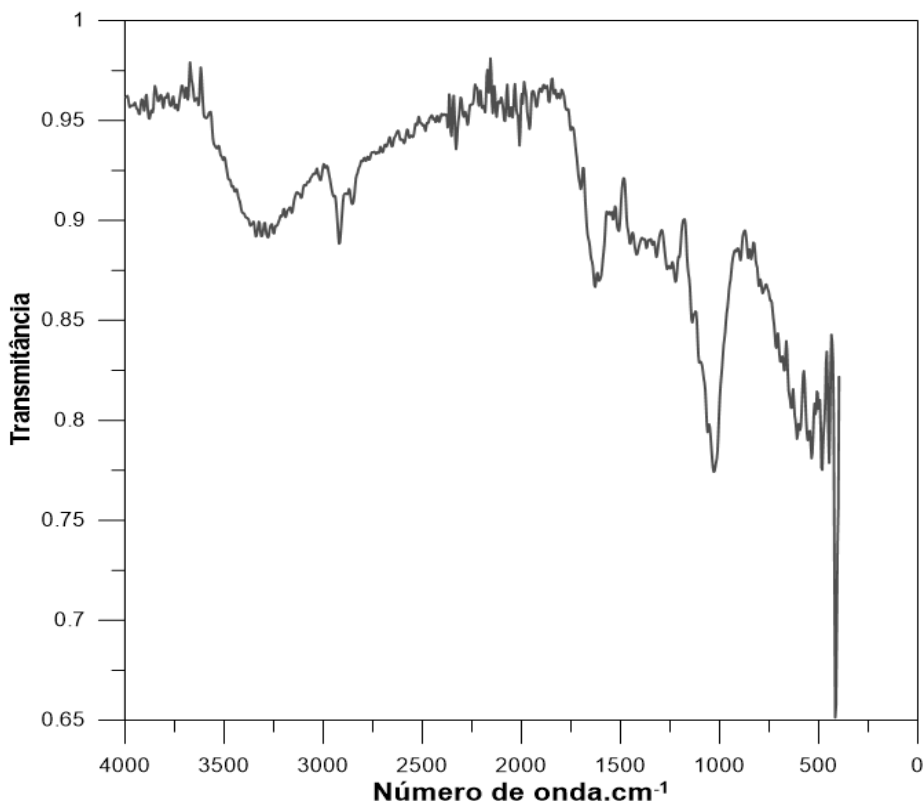


Figura 1 – Espectro no FTIR para o resíduo do endocarpo do cajá.

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

As absorções de 4000 a 3600 cm^{-1} não têm atribuições na tabela de correlação de infravermelho (PAVIA et al., 2014), e sua baixa intensidade é indicativa de ruído do espectro. A banda larga em torno de 3600 a 3000 cm^{-1} é comum de estiramento de O-H, que está presente nos carboidratos e lignina, e deve estar mascarando a banda do estiramento de N-H, presente nas proteínas, e a bandas de CH de aromáticos, presentes na lignina. As absorções em 2920 e 2854 cm^{-1} são devidas aos estiramentos CH de carbonos sp^3 , presentes em quase todos os compostos orgânicos. As absorções em torno de 2350 a 2000 cm^{-1} foram fracas e têm atribuições a grupos funcionais pouco presentes nos compostos de origem vegetal, e devem ter se originado de efeitos de espalhamento de luz da amostra granular a pastilha de KBr e pelo CO_2 que absorve em 2350 cm^{-1} .

As absorções em 1701 e 1627 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramento de carbonila (C=O) de amida (1680 a 1630 cm^{-1} , de acordo com PAVIA et al., 2014), presente nas proteínas. Os picos de 1508 a 1315 cm^{-1} compreendem absorções referentes a deformação CH de carbono sp^3 , CH_2 (1450 e 1375 cm^{-1}) e CH_3 (1465 cm^{-1}) e estiramento C-N. As absorções de 1265 a 1030 cm^{-1} compreendem absorções de estiramentos C-O e C-N. As absorções de 890 a 680 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações C(sp^2)-H dos aromáticos da lignina.

Materiais de origem vegetal são compostos por uma série de substâncias, e elas podem ser classificadas em dois grupos: as que compõem o conteúdo celular, principalmente proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina (também um tipo de carboidrato) e outros constituintes solúveis em água, e as componentes da parede celular, constituídas basicamente de celulose, hemicelulose (carboidratos), lignina, proteína danificada pelo calor, proteína da parede celular e minerais (cinzas) (FIUZA JUNIOR, 2016).

Para fins de comparação com o presente trabalho, o caroço de cajá analisado por FIUZA JUNIOR (2016) também apresentou absorção nas mesmas regiões, porém com um perfil de espectro (intensidade de cada absorção) diferente. Um perfil diferente pode ser devido ao método de obtenção do espectro, ou de composição percentual diferente. No trabalho referido o caroço de cajá apresentou o seguinte conteúdo percentual: 40,5 % de conteúdo celular e 59,5% de parede celular, sendo 12,7% de hemicelulose, 32,2% de celulose e 14,6% de lignina. Essa composição química foi determinada de acordo com o método de Van Soest. Este método determina a composição por separação das diversas frações constituintes da biomassa, utilizando um detergente neutro (Fibra em Detergente Neutro - FDN) para separar o conteúdo celular (proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros constituintes solúveis em água). A parte insolúvel no detergente neutro é constituída, basicamente, de celulose, hemicelulose, lignina e proteína danificada pelo calor e proteína da parede celular e mineral (cinzas). O alto teor de celulose e hemicelulose nos caroços de frutas (FIUZA JUNIOR, 2016), compostos ricos em grupos C-O e OH, explica as fortes absorções na banda de OH (3600 a 3000 cm^{-1}) e na banda de C-O (1100 cm^{-1}) presente em grande quantidade na celulose e hemicelulose.

A partir desses dados, pode-se concluir que a amostra é constituída de água, ácidos, lignina e compostos celulósicos. Resultados semelhantes foram

obtidos para esse material por Nunes et al. (2019). Os tipos e concentrações de grupos funcionais de superfície podem desempenhar um papel importante na remoção de corantes. A análise do FTIR mostrou a presença de grupos ionizáveis (carboxila e hidroxila) que apresentam afinidade para se ligar a íons metálicos ou a corantes positivos, o que favorece a adsorção.

Ponto de Carga Zero - pH_{PCZ}

Com relação ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foi obtido um valor de pH igual à 5,0 para o resíduo do endocarpo do cajá, conforme mostrado na Figura 2. Como é descrito na literatura, para valores de pH menores que pH_{PCZ} , o biossorvente apresenta um excesso de cargas positivas em sua superfície, enquanto, para valores de pH maiores que pH_{PCZ} o material apresenta-se negativamente carregado em sua superfície. O resultado obtido mostra que o endocarpo do cajá é mais propenso a adquirir cargas negativas. Segundo Meili et al. (2019), o teor de celulose, hemicelulose, lignina e pectina em materiais desse tipo é responsável por esse comportamento.

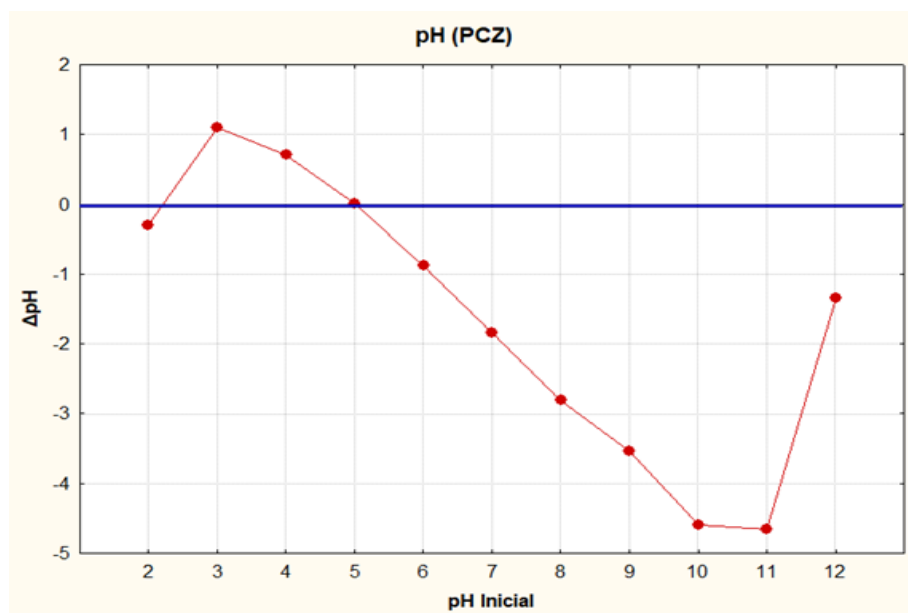


Figura 2 – Determinação do pH no Ponto de Carga Zero do resíduo de cajá.

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Análise Estatística do Planejamento Experimental

Foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 , com réplicas no ponto central, com o objetivo de investigar os efeitos de variáveis experimentais sobre a eficiência do processo de adsorção. As variáveis avaliadas foram pH, massa de adsorvente e velocidade de agitação. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2 bem como as variáveis reais (entre parênteses) e codificadas. A variável resposta escolhida foi o percentual de remoção do corante (%Remoção).

Tabela 2 - Resultados dos ensaios do planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	pH	Agitação (rpm)	Massa de adsorvente (g)	%Remoção
1	-1 (2,0)	-1 (20)	-1 (1,0)	55,29
2	-1 (2,0)	-1 (20)	+1 (5,0)	88,71
3	-1 (2,0)	+1 (40)	+1 (5,0)	89,31
4	+1 (12,0)	+1 (40)	+1 (5,0)	92,02
5	+1 (12,0)	+1 (40)	-1 (1,0)	91,51
6	+1 (12,0)	-1 (20)	-1 (1,0)	88,84
7	-1 (2,0)	+1 (40)	-1 (1,0)	55,36
8	+1 (12,0)	-1 (20)	+1 (5,0)	91,20
9	0 (7,0)	0 (30)	0 (3,0)	95,62
10	0 (7,0)	0 (30)	0 (3,0)	95,95
11	0 (7,0)	0 (30)	0 (3,0)	96,15

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Os testes de significância são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados. Tais testes são baseados na Análise de Variância (ANOVA) e requerem a obtenção de alguns parâmetros estatísticos, como a média e somas dos quadrados dos desvios. Portanto, para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se os dados da Tabela 3. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,802

para a remoção do corante, o que indica melhor ajuste entre os dados experimentais e os dados do modelo.

Tabela 3 - Análise de Variância para o processo de remoção de corante.

Fator	Soma Quadrática (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F (calculado)	p
pH	695,645	1	695,645	9585,817	0,00010
agit	2,486	1	2,486	34,263	0,02797
mass. adsor.	621,986	1	621,986	8570,820	0,00012
1 by 2	1,217	1	1,217	16,767	0,05479
1 by 3	515,205	1	515,205	7099,398	0,00014
2 by 3	0,328	1	0,328	4,520	0,16737
Lack Fit	454,166	2	227,083	3129,149	0,00032
Pure Error	0,145	2	0,073		
Total SS	2291,179	10			

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Os dados apresentados na Tabela 3 mostram que os efeitos dos fatores principais, pH (1), agitação (2) e massa de adsorvente (3) bem como a interação entre os fatores pH x massa de adsorvente (1x3), influenciam significativamente a eficiência de remoção do corante, sendo, portanto, estatisticamente significativos, apresentando valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ($F_{\text{crítico}} = 18,51$), além de valores de $p < 0,05$, de acordo com o estabelecido por Montgomery e Hunger (2016) e Rodrigues e Iemma (2014). Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações (Tabela 4) foram obtidos através dos cálculos das estimativas por intervalo de confiança e o teste das hipóteses para os coeficientes. Esses dados corroboram as conclusões obtidas pela análise de variância apresentada na Tabela 3.

Tabela 4 - Coeficientes de regressão para a remoção do corante.

	Efeito	Erro padrão	t (calc.)	p	Coefic	Erro padrão	-95% Cnf.Limt	+95% Cnf.Limt
Mean	85,4234	0,081224	1051,706	0,000001	85,42345	0,081224	85,07397	85,7729
(1)pH	18,6500	0,190487	97,907	0,000104	9,32500	0,095243	8,91520	9,73480
(2)rpm	1,1150	0,190487	5,853	0,027968	0,55750	0,095243	0,14770	0,96730
(3)m. ads.	17,6350	0,190487	92,579	0,000117	8,81750	0,095243	8,40770	9,22730
1 by 2	0,7800	0,190487	4,095	0,054785	0,39000	0,095243	-0,01980	0,79980
1 by 3	-16,0500	0,190487	-84,258	0,000141	-8,02500	0,095243	-8,43480	-7,61520
2 by 3	-0,4050	0,190487	-2,126	0,167370	-0,20250	0,095243	-0,61230	0,20730

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Após a realização dos experimentos e análise dos resíduos, foi obtido modelo matemático que representa o processo de remoção do corante. A construção de modelos matemáticos empíricos emprega funções polinomiais lineares ou quadráticas que dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. O modelo obtido nesse caso é dado pela Equação 8:

$$\%Rem = 85,42 + 9,33 \times pH + 8,82 \times m. ads. + 0,56 \times agit. - 8,03 \times pH \times m. ads \quad (8)$$

A Figura 3 apresenta o gráfico de Pareto com nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada por meio das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p = 0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico. O diagrama de Pareto apresentado na Figura 3 mostra que todas as variáveis estudadas apresentaram efeitos significativos ($p \leq 0,05$) na remoção do azul de metileno, com exceção das interações pH x agitação e massa de adsorvente x agitação. Verifica-se que as variáveis que mais influenciam o processo são o pH e a massa de adsorvente, seguida pela interação dessas duas variáveis.

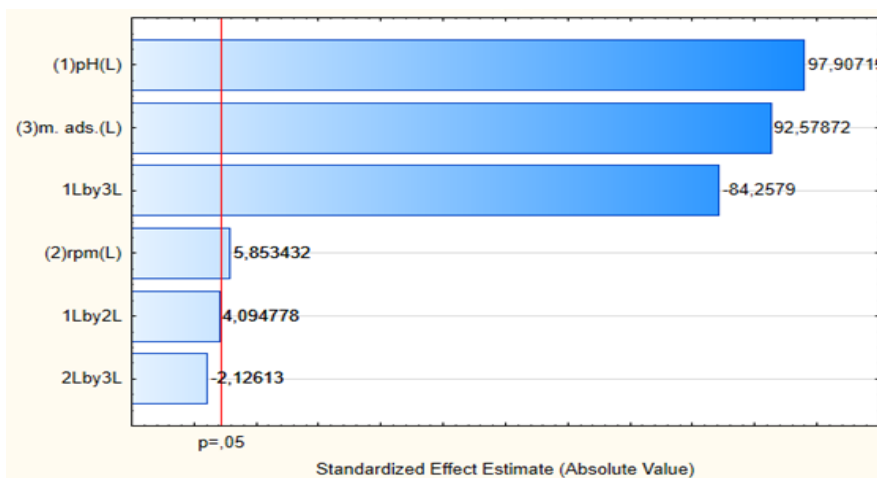


Figura 3 - Diagrama de Pareto para a adsorção de azul e metileno em resíduo de cajá.

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Os dados do planejamento experimental também foram usados para gerar a superfície de resposta para o sistema em estudo, a qual é apresentada na Figura 4. É possível verificar a partir da superfície de resposta que a eficiência de remoção do azul de metileno é incrementada pelo aumento no pH e na massa de adsorvente utilizada nos ensaios.

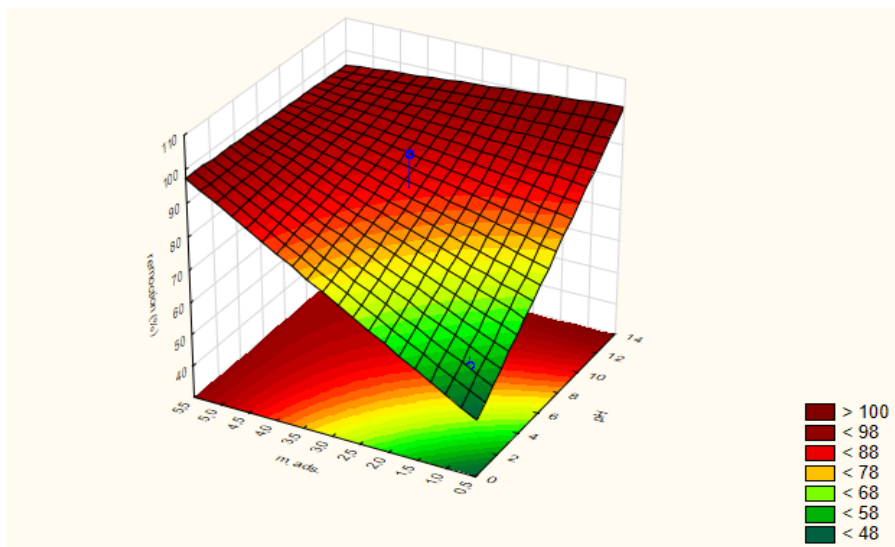


Figura 4 - Superfície de Resposta para a adsorção de azul de metileno em resíduo de cajá.

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Cinética de Adsorção

O intervalo de tempo necessário ao pleno desenvolvimento do fenômeno de adsorção é um fator muito importante nesse processo. O efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em resíduo do endocarpo do cajá é mostrado nas Figuras 5 e 6. Percebe-se que o comportamento cinético da adsorção nesse material apresenta dois estágios distintos, uma primeira etapa rápida (100 s), em que a adsorção é rápida, e uma segunda etapa, bem mais lenta que a anterior. Em que a quantidade final adsorvida chega a $0,4645 \text{ mg.g}^{-1}$.

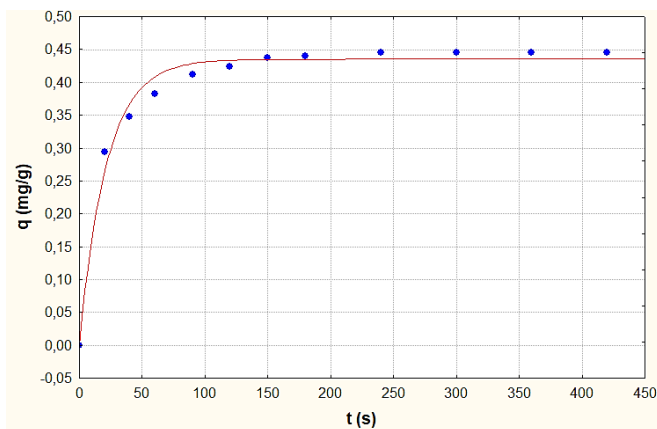


Figura 5 – Cinética de pseudo-primeira ordem para a adsorção de azul de metileno em resíduo de cajá. Elaborado(a) pelos autores, 2021.

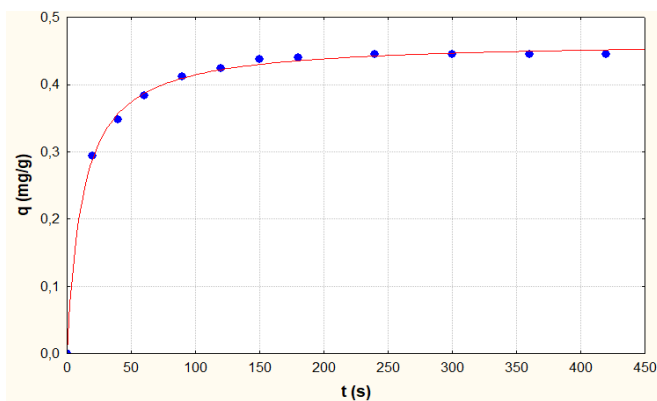


Figura 6 – Cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção de azul de metileno em resíduo de cajá. Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Os modelos de cinética de adsorção podem ser usados para explicar o mecanismo e as características do processo de adsorção. As Figuras 5 e 6 apresentam os ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. A Tabela 5 apresenta os valores de q_1 , k_1 , q_2 , k_2 e R^2 , que foram obtidos usando análise de regressão não-linear, de acordo com as Equações 3 e 4.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de azul de metileno em resíduo de cajá.

Parâmetros	Condições (50 mg.L ⁻¹ ; 5,0 g; 50 rpm)
Pseudo-primeira ordem	
q_1 (mg.g ⁻¹)	0,4352
k_1 (min ⁻¹)	0,0464
R^2	0,9845
Pseudo-segunda ordem	
q_2	0,4645
k_2	0,1782
R^2	0,9984

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Os elevados valores para o Coeficiente de Determinação (R^2) demonstram que o modelo de pseudo-segunda ordem (0,9984) é mais adequado que o modelo de pseudo-primeira ordem para descrever a cinética de adsorção do azul de metileno em resíduo de endocarpo do cajá. De acordo com Meili *et al.*, (2019), o modelo de pseudo-segunda ordem prevê a quimissorção como mecanismo predominante e sugere que a camada limite de resistência não é limitante para o processo.

Equilíbrio de Adsorção

Neste trabalho, os modelos de isoterma de Langmuir, de Freundlich e de Redlich-Peterson foram inicialmente consideradas para descrever o processo de biossorção de azul de metileno em resíduo do endocarpo do fruto de cajá. O modelo de Langmuir considera que a energia de adsorção é constante e não depende do grau de ocupação dos sítios ativos. Outra consideração importante é que os sítios são idênticos, energeticamente

equivalentes e não há interação entre as moléculas adsorvidas nas vizinhanças dos sítios. O modelo de Freundlich considera uma adsorção multicamada com distribuição não uniforme de energia dos sítios e uma superfície heterogênea. Já o modelo de Redlich-Peterson representa o equilíbrio de adsorção sobre uma grande faixa de concentrações, e isso pode ser aplicado à sistemas homogêneos ou heterogêneos. Esse modelo combina elementos dos modelos de Langmuir e de Freundlich e o mecanismo de adsorção é um híbrido, seguindo uma adsorção monocamada não-ideal.

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam o ajuste dos dados experimentais obtidos à 25°C aos modelos de Langmuir, Friendlich e Redlich-Peterson, respectivamente. Verifica-se que os valores de q_e aumentam juntamente com o acréscimo na concentração de azul de metileno na solução para todos os modelos apresentados.

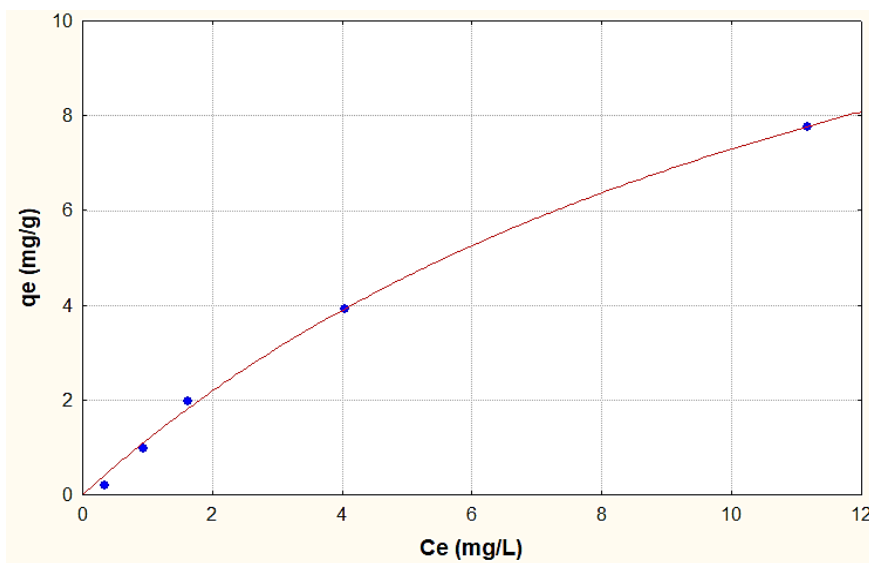


Figura 7 - Isotherma de Langmuir para a adsorção de azul de metileno em resíduo de cajá.

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

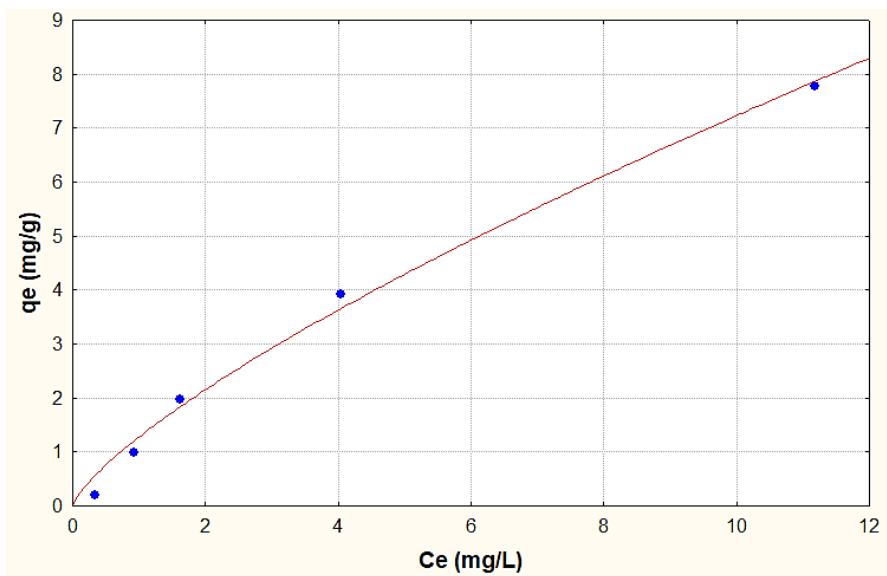


Figura 8 - Isoterma de Freundlich para a adsorção de azul de metileno em resíduo de cajá.

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

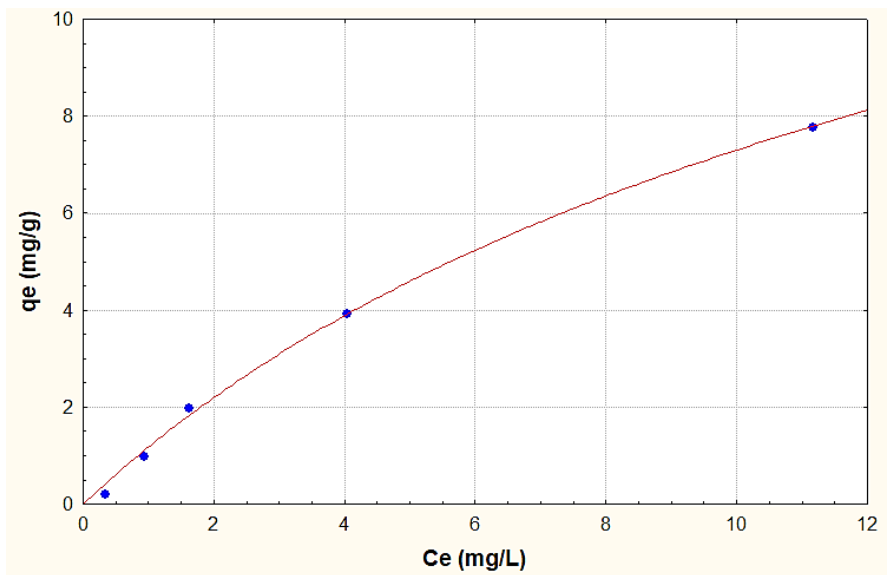


Figura 9 - Isoterma de Redlich-Peterson para a adsorção de azul de metileno em resíduo de cajá.

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Dentre os modelos estudados, o de Langmuir foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,9977$), alcançando uma capacidade máxima de adsorção ($q_{m\max.}$) de $17,51 \text{ mg.g}^{-1}$. O modelo de Langmuir também descreve bem os dados experimentais ($R^2 = 0,9977$), além disso, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n_F (constante de Freundlich) entre 1 e 10, no presente estudo foi obtido um valor de 1,33. Segundo Nascimento et al. (2014), quanto maior o valor de n_F , mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando b_{RP} tende a 1, como é o caso do equilíbrio de adsorção de azul de metileno em resíduo do fruto de cajá. Os demais parâmetros de equilíbrio obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de equilíbrio para a adsorção de azul de metileno em resíduo do endocarpo do cajá.

Modelo	Parâmetro	Valor
Langmuir	q_m	17,5069
	k_L	0,0716
	R^2	0,9977
Friendlich	k_F	1,2781
	n_F	1,3284
	R^2	0,9921
Redlich-Peterson	k_{RP}	1,2699
	a_{RP}	0,0979
	b_{RP}	0,8103
	R^2	0,9976

Elaborado(a) pelos autores, 2021.

Conclusões

Neste trabalho, o resíduo do endocarpo do fruto do cajá foi testado como adsorvente para remover o corante azul de metileno de soluções aquosas sob diferentes condições operacionais.

Na caracterização do material por meio da técnica de FTIR constatou-se que a amostra é constituída de água, ácidos, lignina e compostos celulósicos. Verificou-se ainda a presença de grupos ionizáveis (carboxila e hidroxila) que apresentam afinidade para se ligar a íons metálicos ou a corantes positivos, o que favorece a adsorção. Com relação ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foi obtido um valor de pH igual à 5,0. O resultado mostra que o material é mais propenso a adquirir cargas negativas.

A análise de variância realizada sobre os dados obtidos a partir de planejamento experimental fatorial 2^3 indica que as variáveis pH, massa de adsorvente e velocidade de agitação são, nessa ordem, significativamente importantes sobre o processo de adsorção. Sendo obtido um máximo de remoção de 95,95% em pH 7,0, agitação de 30 rpm e massa de adsorvente igual à 3,0 g.

Os dados experimentais da cinética de adsorção foram suficientemente descritos através do modelo de pseudo-segunda ordem apresentando elevados valores de R^2 (0,9984). Quanto ao equilíbrio de adsorção, os dados obtidos apresentaram um ajuste bastante significativo ao modelo de Langmuir, com valor de R^2 de 0,9977, e uma capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) de 17,51 $mg.g^{-1}$.

Os resultados apresentados revelam que o resíduo obtido a partir do endocarpo do fruto da cajazeira (*Spondias mombin L.*) são uma ótima alternativa para a remoção de corantes em meio aquoso, por serem caracterizados pelo baixo custo de produção e oferecer um elevado potencial de remoção desses contaminantes.

Referências

ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C. Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: isotherm study in single and binary systems. *Journal of Environmental Management*, v. 164, p. 86-93. 2015.

- ALLÈGRE, C.; MOULIN, P.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*. v. 269, p. 15–34. 2006.
- CHAIYARAKSA, C.; RUENROENG, C.; BUAPHUAN, B.; CHOKSAKUL, S. Adsorption of cationic and anionic dye using modified pineapple peel. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. v. 41 n. 1, p. 199–206. 2017.
- DE CAPRARIIS, B.; DE FILIPPIS, P.; PETRUCCI, E.; SCARSELLA, M. Activated Biochars Used as Adsorbents for Dyes Removal. *Chemical Engineering Transactions*. v. 65, p. 103–108. 2018.
- EZZEDDINE, Z.; BATONNEAU-GENER, I.; POUILLOUX, Y.; HAMAD, H. Removal of methylene blue by mesoporous CMK-3: Kinetics, isotherms and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*. v. 223, p. 763-770. 2016.
- FIUZA JUNIOR, R.A., Valorização de caroços de frutas regionais e captura de CO₂, *Tese (Doutorado em Química)*, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, pag. 47, 2016.
- FREITAS, P. A. M., IHA, K., FELINTO, M. C. F. C, SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on Amberlite XAD-2 and XAD-7 resins: characteristics and isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 323, n. 1, p. 1–5, 2008.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385-471. 1906.
- GUARATINI C. C. I.; ZANONI M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 76, p. 822–827. 1998.
- JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. In: XXXVII ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. Anais... São Carlos-SP. 2015.
- KRISHNAMURTHY, T. P.; GOWRISHANKAR, B. S.; CHANDRA PRABHA, M. N.; KRUTHI, M.; HARI KRISHNA, R. Studies on batch adsorptive removal of malachite green from synthetic wastewater using acid treated

coffee husk: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Microchemical Journal*. v. 146, p. 192–201. 2019.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*. v. 40 p. 1361–1403. 1918.

MANIKANDAN, G.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A. Modelling and analysis on the removal of methylene blue dye from aqueous solution using physically/chemically modified *Ceiba pentandra* seeds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 62. p. 446–461. 2018.

MEILI, L.; LINS, P. V. S.; COSTA, M. T.; ALMEIDA, R. L.; ABUD, A. K. S.; SOLETTI, J. I.; DOTTO, G. L.; TANABE, E. H.; SELLAOUI, L.; CARVALHO, S. H. V.; ERTO, A. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*. v. 141. p. 60 – 71. 2019.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. Rio de Janeiro: LTC Editora, (6ª Edição), 2016.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária. Fortaleza. 2014.

NCBI - NATIONAL CENTER OF BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2020. Methylene blue, CID 6099 [WWW Document]. PubChem Database. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue#section=Chemical-GenCo-Occurrences-in-Literature>. Acesso em 14-10-2021.

NUNES, E. N.; ROCHA, A. P. T.; ARAÚJO, G. T.; PAZ, A. P.; RODRIGUES, L. M. de S.; BATISTA, R. S. de A.; MELO, T. B. L. Characterization of yellow mombin biomass (*Spondias mombin* L.) for production of activated carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 135, p. 3281–3288. 2019.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*. v. 59. p. 338-344. 2013.

PAVIA, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy*, 5th Edition, Cengage Learning. Stamford, CT, USA. 2014.

PIGATTO, J.; BRANDLER, D.; CALDART, F.; VARGAS, G. D. P.; LUZ, C.; DERVANOSKY, A. Adsorbente de coco de jerivá (*Syagrusromanzoffiana*) aplicado a adsorção de metais pesados presentes em águas de abastecimento. In: *12° Encontro Brasileiro de Adsorção. Anais...* Gramado – RS. 2018.

POSTAI, D. L.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of Cationic Dyes Using Waste from Fruits of *Eugenia umbelliflora* Berg (Myrtaceae). *Arabian Journal for Science and Engineering*. v. 43, p. 2425–2440. 2018.

RAWAT, A. P.; SINGH, D. P. Kinetic and thermodynamic study on adsorption characteristics of ash derived from distilled waste of aromatic crop *Mentha piperita*: a low-cost, efficient adsorbent for crystal violet removal. *Desalination and Water Treatment*. v. 84, p. 225–236. 2017.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024-1026. 1959.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. Casa do Pão Editora (3ª. Edição), 2014.

UDDIN, M. T.; RAHMAN, M. A.; RUKANUZZAMAN, M.; ISLAM, M. A. A potential low-cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Applied Water Science*. v. 7, n. 6, p. 2831–2842. 2017.

ZHANG, J.; ZHOU, Y.; JIANG, M.; LI, J.; SHENG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on pyrophyllite. *Journal of Molecular Liquids*. v. 209. p. 267-271. 2015.