

Área: Sustentabilidade | Tema: Temas Emergentes em Sustentabilidade

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL (CASCA DE BERGAMOTA) COMO
ADSORVENTE DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM MEIO LÍQUIDO**

**STUDY ON THE USE OF AGRO-INDUSTRIAL WASTE (TANGERINE PEEL) AS AN ORGANIC
CONTAMINANT ADSORBANT IN LIQUID MEDIA**

Raíssa Da Cunha Bevilacqua, Evandro Stoffels Mallmann, Matias Schadeck Netto, Isadora Argenta

Preigschadt e Higor De Bitencourt Rodrigues

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a utilização de um resíduo agroindustrial de baixo valor agregado (casca de bergamota) como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio líquido. A casca de bergamota um natura, foi secada, triturada e peneirada em uma granulometria de 0,6 mm. O efeito do pH e da dosagem de adsorvente na remoção de corante e capacidade de adsorção foram avaliados em um planejamento experimental que como resultado obteve-se um ph de 9 e uma dosagem de adsorvente de 0,5 g/L como condições ótimas de trabalho. A cinética de adsorção do corante foi relativamente rápida com 90 minutos de tempo de equilíbrio, e o modelo de pseudo segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção foi avaliada pelo modelo de langmuir.Tendo a casca de bergamota uma capacidade máxima de 460,2mg/g.

Palavras-Chave: adsorção,bergamota, corante.

ABSTRACT

This work evaluated the use of a low added value agroindustrial residue (tangerine bark) as an adsorbent of organic contaminants in liquid medium. The unripe tangerine bark was dried, crushed and sieved to a size of 0.6 mm. The effect of pH and adsorbent dosage on dye removal and adsorption capacity were evaluated in an experimental design which resulted in a ph of 9 and a adsorbent dosage of 0.5 g / L as optimal working conditions. . The dye adsorption kinetics were relatively fast with 90 minutes of equilibration time, and the pseudo second order model best fitted the experimental data. The maximum adsorption capacity was evaluated by the langmuir model. With the tangerine bark a maximum capacity of 460.2mg/g.

Keywords: adsorption,tangerine,dye.

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL (CASCA DE BERGAMOTA) COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM MEIO LÍQUIDO

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos naturais, em especial o sistema hídrico vem sendo foco de muitas pesquisas na atualidade, pois tem se apresentado como um grande problema na sociedade moderna. A água é uma das principais fontes de sobrevivência atuando diretamente nas atividades industriais, agricultura e geração de energia (VINCENTIN, 2017). O setor têxtil é destaque quando comparado aos demais setores geradores de efluentes industriais. Seus efluentes podem possuir alta demanda de oxigênio, sólidos suspensos e coloração forte, considerados complexos, estando presentes os corantes que possuem difícil remoção (AKAR; AKAR; ÇABUK, 2009). Assim, têm-se uma busca justificável por técnicas aplicáveis ao tratamento desses resíduos.

É importante lembrar que o lançamento não-controlado destes resíduos em maior ou menor nível de concentração fatalmente interferirá na absorção da luz pelos habitantes vegetais e animais do ambiente aquático, na potencial acumulação e/ou ainda transportados para a estação de tratamento de água municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água) contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população.

Dentro de um conjunto de requerimentos ideais, os corantes devem ser estáveis à luz, ao processo de lavagem com água, além de apresentar fixação uniforme nas fibras do substrato (GEADA, 2006). O corante violeta cristal, é composto de misturas de tetrametila, pentametila e hexametila pararosanilinas, sendo possível criar diferentes versões através da mistura desses compostos, com diversos tons de violeta no corante final (PELCZAR, 1980). Quanto mais metilado o composto (que possui mais grupos metila ligados), mais azul profundo a cor final será. O principal uso do violeta cristal é o tingimento têxtil na cor púrpura e dar tons violeta profundo em pinturas e tinta de impressão. É também largamente utilizado nas tintas de canetas esferográficas azuis.

Dentre as técnicas conhecidas está o processo de adsorção, este é amplamente utilizado para a remoção de corantes em soluções aquosas, pois além de apresentar alta eficiência de remoção, apresenta como vantagem a facilidade de operação e a possibilidade da utilização de adsorventes de baixo custo (DAS; KARAN; BHATTACHARJEE, 2017).

Os métodos de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Geralmente, oferecem um método lento, não-econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala. O uso de membranas especiais, como nanofiltração e osmose reversa, também tem sido utilizado possibilitando uma boa remoção da cor. Os métodos consistem na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém, o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática (GEANLKOPLIS, 1998).

Neste trabalho, avaliou-se a utilização de casca de bergamota para a remoção do corante violeta cristal. Sendo esse, um resíduo sem valor agregado normalmente utilizado para compostagem, chás ou farinhas. A bergamota consiste de uma fruta cítrica de cor alaranjada e sabor adocicado, sendo considerada uma antiga espécie selvagem, nativa da Ásia. É facilmente encontrada no Brasil, normalmente, é colhida entre os meses de maio a agosto, mas a safra pode ir de abril a setembro, sendo um adsorvente renovável, não poluente, de fácil produção e de baixo custo, além de conter alto grau de porosidade. Estimativas do

IBGE indicam que o Brasil produziu, em 2015, cerca de 1 milhão de toneladas de tangerina, em aproximadamente 50 mil hectares (IBGE., 2015).

2 MATERIAS E MÉTODOS

2.1. OBTENÇÃO DA CASCA DE BERGAMOTA

As bergamotas do tipo Poncã (*Citrus Reticulada*) foram colhidas em uma propriedade rural no interior do município de Coronel Barros, Rio Grande do Sul. Elas foram descascadas, e o fruto foi utilizado para consumo humano. As cascas foram secas inicialmente a uma temperatura de 80 °C durante 24 horas. Após esse período, as cascas foram trituradas em um moedor de café e peneiradas em uma peneira de 30 mesh, com um diâmetro de partícula de aproximadamente 0,6 mm. Após a moagem, e peneiramento, a casca foi submetida a um tratamento térmico a 110 °C durante 3 horas para a remoção de água, e alguns compostos voláteis que poderiam interferir no processo de adsorção. Na figura 1 é mostrado o sólido após o processo de tratamento térmico, o qual foi utilizado na adsorção do corante Violeta cristal em meio líquido.

Figura 1 – Casca de bergamota utilizada nos experimentos de adsorção.



Fonte: autores.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Para a determinação dos grupos funcionais presentes na casca de bergamota, e investigar a composição do adsorvente, evidenciando quais os principais grupos que podem ser responsabilizados pela adsorção do corante Violeta Cristal, foi utilizada a Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), uma vez que as ligações químicas de cada molécula vibram em frequências específicas. Para isso foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu (IR Prestige 21) com o método de pastilha de KBr, em uma faixa do espectro de 4500 a 450 cm^{-1} . A cristalinidade do material foi determinada através da difração de Raio-X utilizando um equipamento Rigaku, modelo Miniflex 300, nas condições de análise de radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) e fonte de energia com 10 mA e 30 kV, com tamanho de passo de 0,03 ° e tempo de contagem de 0,5 segundos por passo.

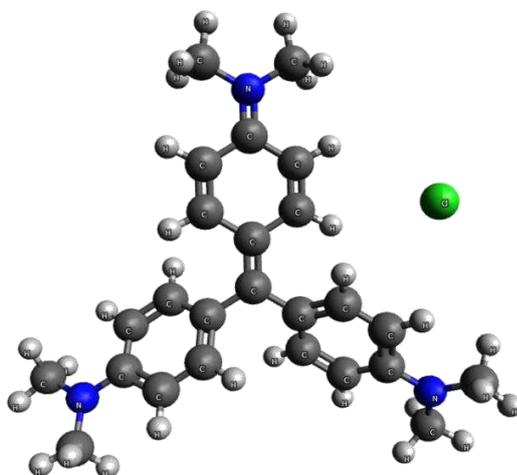
O ponto de carga zero da casca de bergamota foi determinado uma vez que representa o pH no qual a superfície do material não apresenta carga. O fator pH é extremamente

importante em processos adsorptivos, uma vez que um pH de trabalho na adsorção maior que o ponto de carga zero do material, é responsável por carregar a superfície do adsorvente negativamente, favorecendo a adsorção por atração eletrostática de moléculas carregadas positivamente. Quando a adsorção ocorre em um pH menor que o ponto de carga zero do material, a adsorção de moléculas carregadas negativamente é favorecida. Para determinação do ponto de carga zero da casca de bergamota, 12 frascos contendo 20 mL de uma solução 0.1 molares de cloreto de sódio tiveram seus pHs ajustados de 1 a 12. Em seguida, 20 mg de casca foram colocadas em cada frasco que foram deixados sob agitação a 150 rpm em temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período o pH de cada frasco foi determinado e o valor de variação do pH (ΔpH , pH inicial – pH final) foi calculado. O valor do ponto de carga zero é determinado graficamente quando $\Delta\text{pH} = 0$ em um gráfico $\Delta\text{pH} \times \text{pH}$ inicial (NETHAJI et al., 2010).

2.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O corante Violeta cristal (número CAS: 8004-87-3; fórmula estrutural: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$; massa molar: 393,6 g/mol; comprimento de onda de máxima absorvância: 590 nm) foi adquirido junto empresa Êxodo química (Brasil), onde uma solução estoque de 1000 mg/L foi preparada com água destilada, a qual foi utilizada para a elaboração das soluções de concentração requerida nos estudos cinéticos e isotérmicos por diluição. A fórmula estrutural do corante Violeta cristal é mostrado na figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular do corante Violeta cristal



Fonte: GEORGIN et al. (2019)

Todos os experimentos foram conduzidos em batelada, utilizando um banho termostaticado da marca Dubnoff (SL-157), com agitação de 150 rpm. O volume de solução utilizado foi de 50 mL. Após cada ensaio de adsorção, a casca de bergamota foi separada por centrifugação e a concentração de corante remanescente na fase líquida foi analisada utilizando um espectrofotômetro Biospectro SP-22 (Brasil). Uma varredura espectrofotométrica foi primeiramente realizada para determinar o comprimento de onda de absorvância máxima (590 nm) do Violeta cristal. Posteriormente, foi construída uma curva de calibração padrão de absorvância versus concentração de corante.

2.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a determinação das condições ótimas de adsorção de pH e quantidade de adsorvente para a máxima remoção de corante a máxima capacidade de adsorção da casca de

bergamota, foi realizado um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (2²), onde o pH foi variado de 4,18 a 9,82. Essa faixa de pH foi escolhida pelo corante Violeta cristal ser catiônico, e pHs básicos são indicados para a adsorção de moléculas carregadas positivamente [salleh 2011]. A faixa de dosagem de adsorvente estudada variou em torno de 1 g/L, que é a comumente usada em processos adsorptivos. O tempo de contato entre adsorbato escolhido foi de duas horas, e a concentração inicial de corante foi de 50 mg/L. Ao final da adsorção, a resposta Remoção (%) foi calculada através da equação 1, e a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinada pela equação 2.

$$R(\%) = \{(C_i - C_f)/C_i\} * 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (C_i - C_f) * (V/m) \quad (2)$$

Onde C_i e C_f são as concentrações de corante iniciais e finais (mg/L) respectivamente. V é o volume de solução (L) e m (g) é a massa de adsorvente.

2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O efeito do tempo na adsorção foi verificado através da cinética de adsorção. O estudo cinético permite determinar a capacidade de adsorção no tempo t, a taxa de remoção de corante e o tempo de equilíbrio de adsorção. A cinética de adsorção foi realizada com uma concentração inicial de corante de 100 mg/L, onde em tempos pré-definidos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, alíquotas foram retiradas e a concentração residual de corante na fase líquida foi determinada. Uma dosagem de adsorvente de 0,5 g/L e um pH de 9 foram utilizados, condições estas advindas do planejamento experimental. O modelo de Pseudo primeira ordem (eq. 3) (LAGERGREN, 1898) e o modelo de Pseudo segunda ordem (eq. 4) (HO; MCKAY, 1998) foram utilizados para descrever a cinética de adsorção. A capacidade de adsorção no tempo t foi estimada pela equação 5.

$$qt = q_1 * \{1 - \exp(-k_1 * t)\} \quad (3)$$

$$qt = t / \{[1/(k_2 * q_2^2)] + (t/q_2)\} \quad (4)$$

$$q_t = (C_i - C_t) * (V/m) \quad (5)$$

Onde q₁ e q₂ (mg/g) são as capacidades de adsorção teórica do modelo de Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem respectivamente. Os termos k₁ (min⁻¹) e k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹) são as constantes de taxa do modelo de Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem respectivamente. O termo t é o tempo, e q_t é a capacidade de adsorção no tempo t. O termo C_t (mg/L) representa a concentração de corante no tempo t.

2.6. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

O estudo das isotermas de adsorção permite determinar a capacidade máxima de adsorção de determinado adsorvente. Para isso, diferentes concentrações iniciais de corante são colocadas em contato com o adsorvente e deixadas por um tempo determinado. Para a confecção da curva isotérmica foram usadas concentrações iniciais de corante de 25, 50, 100, 150 e 200 mg/L. Foi utilizado um tempo de contato de 3 horas, uma dosagem de adsorvente de 0,5 g/L e um pH de 9. Os modelos utilizados para descreverem a isoterma de adsorção

foram os modelos de Langmuir (eq. 6) (LANGMUIR, 1918), o modelo de Freundlich (eq. 7) (FREUNDLICH, 1906) e o modelo de Sips (eq. 8) (SIPS, 1948).

$$qe = qm * k_l * ce / \{1 + (k_l * C_e)\} \quad (6)$$

$$qe = k_f * \{C_e e^{(1/a)}\} \quad (7)$$

$$qe = qm * (k_s * C_e)^m / \{1 + (k_s * C_e)^m\} \quad (8)$$

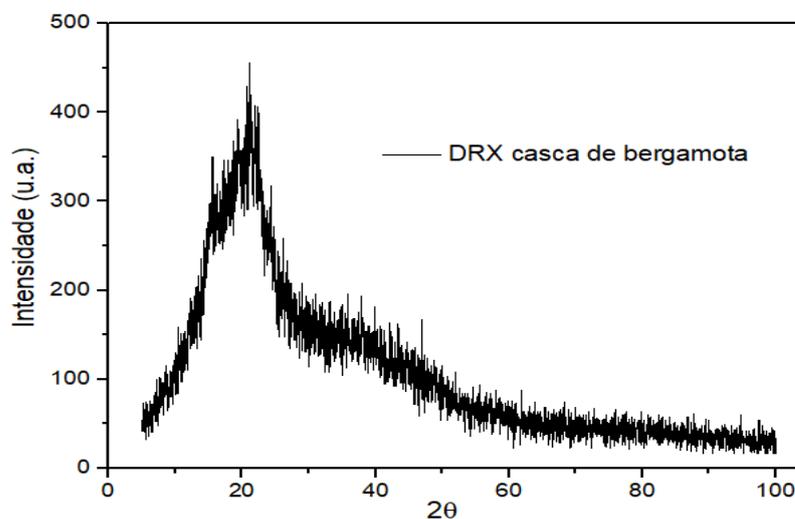
Onde qm (mg/g) representa a capacidade máxima de adsorção, k_l (L mg⁻¹), k_f [mg g⁻¹(mg L⁻¹)^{-1/nf}] e k_s (L mg⁻¹)^{1/n} são as constantes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips respectivamente. O termo C_e (mg/L) representa a concentração de corante no equilíbrio. O termo m de Sips é adimensional e representa o grau de heterogeneidade do sistema.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O resultado de difração de Raio-X é mostrado na figura 3. Pela análise da figura é possível perceber que a casca de bergamota apresenta uma estrutura amorfa, devido a ampla faixa de reflexão de 10 a 50 graus. Também é possível perceber a presença de dois pequenos picos em 15 e 20 que podem esta relacionados a presença de celulose cristalina na casca de bergamota (TSOUKO et al., 2015).

Figura 3 – Difração de Raios-X da casca de bergamota

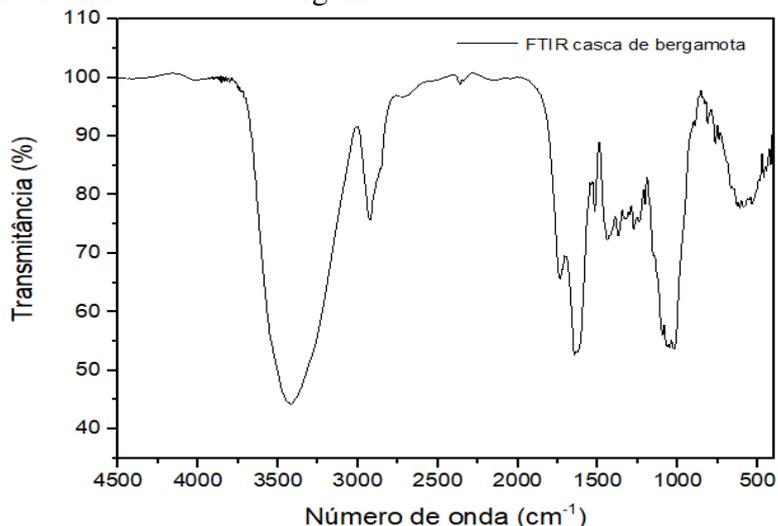


Fonte: autores.

O espectro no infravermelho com transformada de Fourier é mostrado na figura 4. Os principais grupos funcionais constituintes da casca de bergamota são álcoois, carbonilas, carboxilas, ésteres, grupamentos esses característicos de materiais lignocelulósicos. A banda em 3430 cm⁻¹ está associada as vibrações de alongamento da ligação O-H (IRFAN KHAN et al., 2015). A banda em 2927 cm⁻¹ está associada a vibração de alongamento da ligação C-H presente na lignina (KUBO; KADLA, 2005). A banda em 1730 cm⁻¹ pode estar associada ao alongamento da ligação C = O em grupos éster (PROLA et al., 2013). A banda em 1630 cm⁻¹ pode estar relacionada a vibração de alongamento do grupamento C = C -, e de grupos carbonila que esticam a vibração no anel aromático dos materiais lignocelulósicos (HOSPODAROVA; SINGOVSKA; STEVULOVA, 2018). A banda em 1440 cm⁻¹ pode

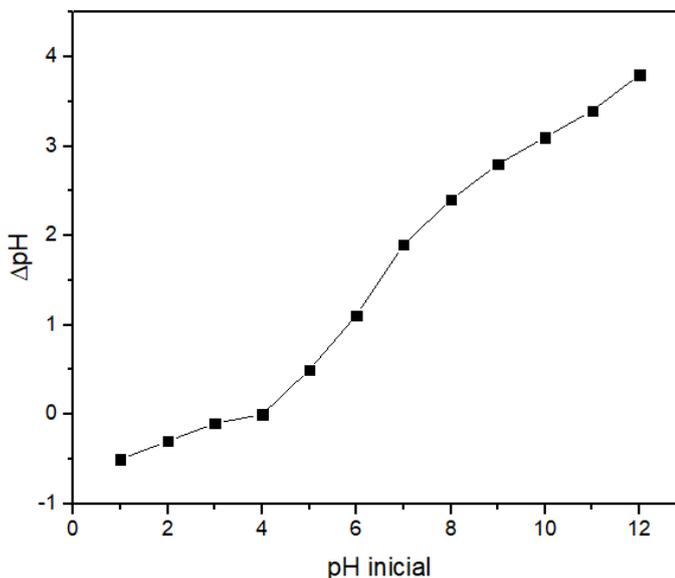
estar relacionada a vibração de flexão do grupo CH₂ das olefinas presente na hemicelulose e celulose. A banda em 1090 cm⁻¹ corresponde ao alongamento assimétrico das ligações C-O-C da celulose e hemicelulose. A banda em 1079 cm⁻¹ é devida ao alongamento da ligação de C-O do álcool primário da lignina (SILLS; GOSSETT, 2012), enquanto que a banda em 1018 cm⁻¹ está associada ao alongamento da ligação de C-O na celulose (ALENCAR et al., 2012).

Figura 4 – Espectro FTIR da casca de bergamota



Fonte: autores.

Figura 5: Diagrama do ponto de carga zero da casca de bergamota.



Fonte: autores.

O ponto de carga zero é mostrado na figura 5. Conforme pode se perceber o pH no qual a superfície do material não apresenta carga é em um pH de 4. Com esse resultado é possível concluir que um pH de trabalho maior do que 4 favorece a adsorção, uma vez que carrega a superfície do material negativamente, e o corante violeta cristal, por ser catiônico, apresenta carga superficial positiva, sendo atraído pelo adsorvente. Quanto maior for o pH, mais cargas negativas se acumulam na superfície do adsorvente, por isso, uma faixa de trabalho básica foi escolhida para a realização do planejamento experimental.

3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os resultados do planejamento experimental, com as duas repostas, Remoção (%) e capacidade de adsorção, e também com os valores reais e codificados das variáveis pH e dosagem de adsorvente são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Matriz do planejamento experimental com as variáveis utilizadas e as respectivas respostas.

Experimento	pH	Dosagem de adsorvente (g/L)	R (%)	q _e (mg/g)
1	9 (1)	1.5 (1)	94,61	31,71
2	5 (-1)	1.5 (1)	87,08	29,19
3	9 (1)	0.5 (-1)	82,85	83,31
4	5 (-1)	0.5 (-1)	78,89	79,33
5	9,82 (1.41)	1.0 (0)	94,12	47,32
6	4,18 (-1.41)	1.0 (0)	75,84	38,13
7	7 (0)	1.705 (1.41)	94,39	28,04
8	7 (0)	0.295 (-1.41)	81,94	144,47
9	7 (0)	1.0 (0)	91,07	45,79
10	7 (0)	1.0 (0)	91,38	45,94
11	7 (0)	1.0 (0)	90,77	45,64

Fonte: autores.

Pela análise da tabela é possível perceber que a casca de bergamota apresenta uma alta capacidade de remoção de corante, onde em toda a faixa de pH utilizado, remoções acima de 75% foram encontradas. É verificado que pHs maiores provocam uma maior remoção de corante, o que era esperado devido ao valor de ponto de carga zero encontrado o que também ocorre quando há o aumento da dosagem de adsorvente.

A equação da resposta Remoção (%) em função das variáveis independentes é mostrada na equação 9. O coeficiente de determinação (R²) desta equação encontrado foi de 0,937, o que indica um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo. O teste de Fischer comprovou que o modelo é preditivo sendo o valor de F calculado muito maior que o valor do F tabelado, podendo ser gerada a superfície de reposta, uma vez que o valor de F calculado foi de 14,96, enquanto que o valor de F tabelado foi de 5,05.

$$Y = 91,07 + 4,67 X_1 - 3,23 X_1^2 + 4,70 X_2 - 1,64 X_2^2 + 0,89 X_1 X_2 \quad (9)$$

Onde X₁ representa a variável independente pH e X₂ representa a variável independente dosagem de adsorvente.

A equação que descreve a resposta capacidade de adsorção (q_e, mg/g) é mostrada na equação 10. O coeficiente de determinação (R²) encontrado foi de 0,945, também indicando um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo. A equação do modelo também foi preditiva, sendo o valor do F calculado de 17,12, enquanto que o F tabelado foi de 5,05.

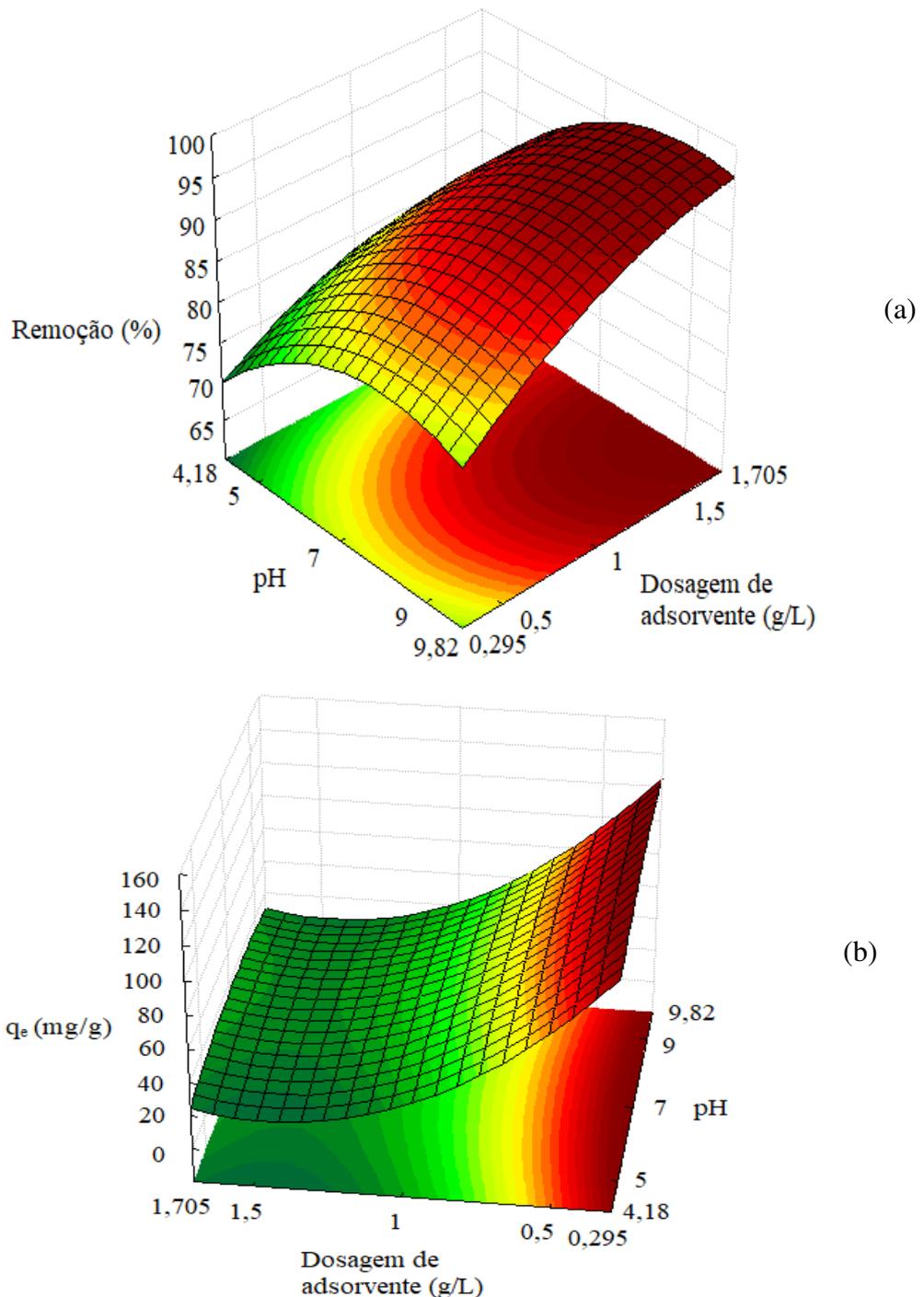
$$Y = 45,83 + 2,44 X_1 - 3,74 X_1^2 - 33,34 X_2 + 18,15 X_2^2 - 0,36 X_1 X_2 \quad (10)$$

As curvas de superfície para as respostas Remoção (%) e capacidade de adsorção são mostradas nas figuras 6 (a) e 6 (b) respectivamente.

Pela análise da figura 6 (a) é possível perceber que maiores remoções são observadas em maiores pHs e maiores dosagens de adsorvente, o que corrobora com o valor de ponto de

carga zero encontrado. A casca de bergamota possui uma boa afinidade com o corante Violeta cristal, uma vez que mais de 95% é removido do meio aquoso quando a adsorção ocorre em pH básico.

Figura 6 – (a) Curva de superfície para a resposta Remoção (%) de corante e (b) curva de superfície para a resposta capacidade de adsorção (q_e , mg/g)



Fonte: autores.

Para a resposta capacidade de adsorção (q_e , mg/g), conforme a figura 6 (b), a variável dosagem de adsorvente apresenta maior relevância no experimento, uma vez que a quantidade de casca de bergamota presente no meio, é inversamente proporcional a capacidade de adsorção, conforme a equação 2. Maiores capacidades de adsorção são encontradas quando a

dosagem de adsorvente se aproxima de 0,295 g/L, por isso desse modo, para maximizar a remoção de corante, aliado com uma boa capacidade de adsorção, os níveis escolhidos para a realização dos estudos cinéticos e termodinâmicos foi um pH de 9 e uma dosagem de casca de bergamota de 0,5 g/L

3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O ajuste dos dados cinéticos obtidos experimentalmente aos modelos é mostrado na tabela 2 e na figura 7. Pela análise da tabela é possível notar que o modelo de Pseudo segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais uma vez que apresenta os maiores valores de coeficiente de determinação (R^2) coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) e o menor Erro médio relativo (EMR%), onde a capacidade máxima teórica no equilíbrio encontrada foi de 171,36 mg/g. Ambos esses modelos consideram que a adsorção se comporta como uma reação pseudoquímica.

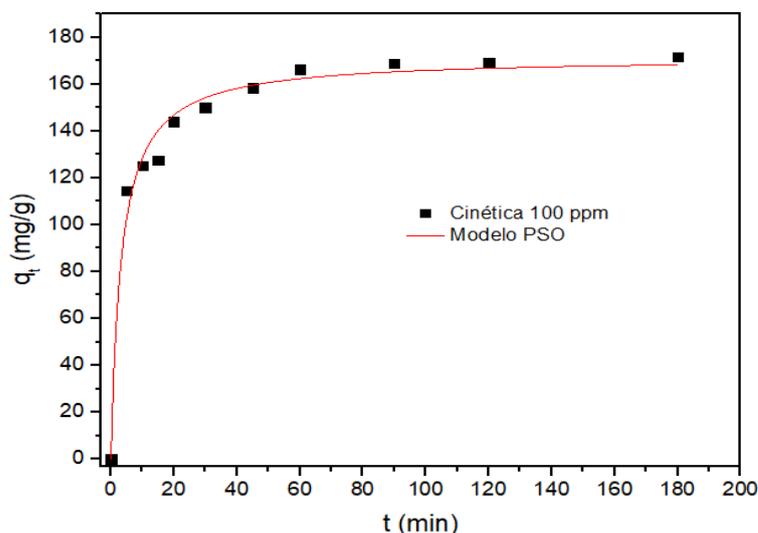
Como pode se perceber na figura 7, a adsorção tende ao equilíbrio já com 90 minutos de experimento, um tempo relativamente curto, onde em apenas cinco minutos uma capacidade de adsorção de mais de 110 mg/g é atingida. A taxa de adsorção inicial é alta, uma vez que é grande a disponibilidade de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. Conforme o tempo passa, a quantidade de sítios decai, isso é favorável para processos de adsorção, pois o tratamento de efluentes coloridos pode ser realizado com eficiência em curtos intervalos de tempo.

Tabela 2 – Ajuste dos dados cinéticos aos modelos teóricos

PPO	Modelo Cinético		PSO
q_1	160.1	q_2	171.36
k_1	0.1758	k_2	0.0017
R^2	0.938	R^2	0.984
R^2 adj	0.932	R^2 adj	0.982
EMR%	6.98	EMR%	3.3

Fonte: autores.

Figura 7: Curva cinética para a adsorção de Violeta cristal por casca de bergamota



Fonte: autores.

3.4. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Através das isotermas de adsorção é possível determinar a máxima capacidade de adsorção de determinado adsorvente. Os resultados do ajuste dos dados experimentais aos modelos isotérmicos são mostrados na tabela 3 e na figura 8.

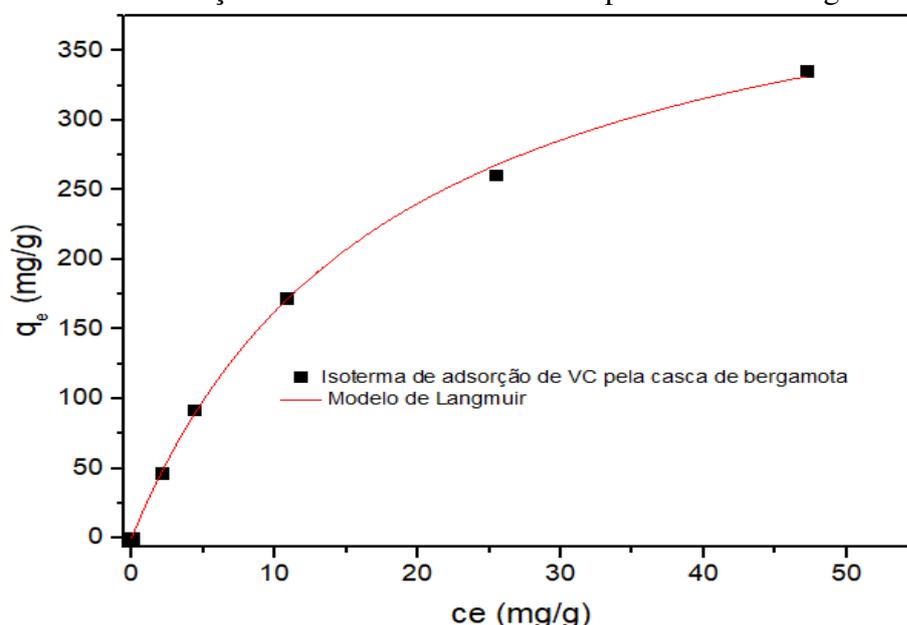
Pela análise da tabela os modelos que melhor descreveram a isoterma de adsorção foram os modelos de Langmuir e Sips, que apresentaram altos valores de coeficiente de determinação (R^2) coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado). Porém ao se analisar o Erro médio relativo é possível notar que o modelo de Langmuir teve um ajuste levemente superior, uma vez que apresentou um EMR(%) menor que o modelo de Sips.

Tabela 3 – Modelos isotérmicos utilizados na adsorção de Violeta cristal por casca de bergamota

	Langmuir		Freundlich		SIPS
q_m	460.2	k_f	44.6	q_s	503
k_l	0.054	a	1.89	k_s	0.044
				m	1.08
R^2	0.999	R^2	0.989	R^2	0.999
R^2 adj	0.998	R^2 adj	0.987	R^2 adj	0.998
EMR (%)	1.69	EMR (%)	10.5	EMR (%)	2.42

Fonte: autores.

Figura 8 – Isotherma de adsorção do Corante Violeta cristal pela casca de bergamota



Fonte: autores.

A figura 8 apresenta a isoterma de adsorção a 25 °C do corante Violeta cristal pela casca de bergamota. O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamadas, onde os locais de ligação têm igual afinidade e energia. A casca de bergamota apresentou capacidade máxima de adsorção teórica de 460,2 mg/g de corante, esse alto valor, aliado com uma cinética de adsorção relativamente rápida, confere a casca de bergamota, que antes era um material de baixíssimo valor agregado, a possibilidade de ser usada como adsorvente de corantes em meio líquido.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado a utilização da casca de bergamota como adsorvente de corante em meio líquido. A casca de bergamota foi caracterizada, apresentando um caráter amorfo, onde foi possível perceber os picos constituintes da celulose na amostra. Os diferentes grupos funcionais evidenciados pelo FTIR caracterizam a casca de bergamota como um material lignocelulósicos com grupos funcionais que podem auxiliar a aumentar a interação adsorbato/adsorvente. O ponto de carga zero encontrado para a casca de bergamota foi de 4, onde o melhor pH encontrado para a realização dos estudos cinéticos e isotérmicos advindo do planejamento experimental foi um pH de 9. A melhor dosagem de adsorvente para maximizar a Remoção (%) e a capacidade de adsorção foi a dosagem de 0,5 g/L. A casca de bergamota apresentou uma rápida cinética, tendo o modelo de Pseudo segunda ordem melhor descrito a cinética de adsorção. A isoterma de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de Langmuir, onde o adsorvente apresentou capacidade máxima de adsorção de 460,2 mg/g de corante. Sendo assim, a casca de bergamota pode ser considerada um adsorvente em potencial para a remoção de corantes em meio líquido.

5. REFERÊNCIAS

AKAR, S. T.; AKAR, T.; ÇABUK, A. Decolorization of a textile dye, reactive red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 399–405, 2009.

ALENCAR, W. S. et al. Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 577–588, 2012.

DAS, D.; KARAN, C. K.; BHATTACHARJEE, M. Heterotrimetallic coordination polymers for dye adsorption and desorption. **Polyhedron**, v. 124, p. 51–61, 2017.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

GEADA, O. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho**. [s.l.] Universidade do Porto, 2006.

GEANLKOPLIS, C. J. **Processos de Transporte y Operaciones Unitarias**. 3 ed. ed. México: Compañía Editorial Continental, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.

HOSPODAROVA, V.; SINGOVSKA, E.; STEVULOVA, N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 09, n. 06, p. 303–310, 2018.

IBGE., I. B. D. G. E. E. –. **Produção agrícola municipal: culturas temporárias e permanentes**. [s.l.: s.n.].

IRFAN KHAN, M. et al. Simultaneous preparation of nano silica and iron oxide from palm

oil fuel ash and thermokinetics of template removal. **RSC Advances**, v. 5, n. 27, p. 20788–20799, 2015.

KUBO, S.; KADLA, J. F. Hydrogen bonding in lignin: A fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2815–2821, 2005.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

NETHAJI, S. et al. Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopicum* flower biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 271–280, 2010.

PROLA, L. D. T. et al. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 328–340, 2013.

SILLS, D. L.; GOSSETT, J. M. Using FTIR to predict saccharification from enzymatic hydrolysis of alkali-pretreated biomasses. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 2, p. 353–362, 2012.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

TSOUKO, E. et al. Bacterial cellulose production from industrial waste and by-product streams. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 7, p. 14832–14849, 2015.

VINCENTIN, B. M. **Estudo da adsorção de corante têxtil em fibras naturais de bucha vegetal (*Iuffa cylindrica*)**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.