

**EMPREGO DO RESÍDUO DE VAGENS DO ANGICO VERMELHO (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) TRATADO QUIMICAMENTE COM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL**

E. O. da Silva<sup>1</sup>; E. B. de Araujo<sup>2</sup>; F. P. Guterres<sup>1</sup>; M. C. Santos;<sup>2</sup> T. D. Andrade<sup>2</sup>;  
A. R. F. de Almeida<sup>2</sup>.

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – Universidade Federal do Pampa, Alegrete – RS, Brasil

2 – Engenharia Química – Universidade Federal do Pampa, Bagé – RS, Brasil

**RESUMO:** O presente trabalho teve por objetivo estudar a utilização do resíduo de vagens do angico vermelho tratado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como material adsorvente para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Para o estudo da adsorção foram realizados ensaios de cinética e de isotermas. Os ensaios de cinética adsorção consistiram na mistura do adsorvente com uma solução de azul de metileno na concentração de 150 mg/L onde as amostras foram submetidas a agitação variando-se o tempo de 2 a 90 min. Nos ensaios de isoterma de adsorção, fixou-se o tempo de contato entre o adsorvente e a solução e variou-se a concentração de azul de metileno de 25 a 150 mg L<sup>-1</sup>. A concentração de corante remanescente foi obtida utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno. A partir dos resultados foram realizados ajustes dos modelos cinéticos e de isotermas de adsorção. O modelo que apresentou melhor ajuste para a cinética foi o modelo de pseudo segunda ordem, enquanto que para as isotermas foi o modelo de Redlich-Peterson. O adsorvente apresentou uma eficiência máxima de 99,60%, para as condições estudadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** cinética; isotermas; angico vermelho; resíduos; adsorção.

## INTRODUÇÃO

O angico vermelho é uma árvore pertencente à família *Mimosaceae*, nativa da América Latina e apresenta expressiva regeneração natural, encontrada em solos secos e úmidos; é tolerante a solos rasos, compactados, mal drenados e até encharcados, de textura média a argilosa. Seu crescimento varia de acordo com as condições em que se encontra, podendo alcançar uma produtividade de até 25,55 m<sup>3</sup>/ha.ano (Carvalho, 2003).

Segundo Lorenzi (2000), o angico vermelho pode ser bastante utilizado para reflorestamento de áreas degradadas, uma vez que possui a característica de rápido crescimento. A espécie também pode ser utilizada para a construção civil e produção de carvão ativado, pois gera uma quantidade significativa de resíduos que não possuem valor comercial. Também existe a possibilidade de emprego deste resíduo em processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de corpos aquáticos e efluentes industriais (Lorenzi, 2000).

A adsorção é um fenômeno físico-químico que consiste na transferência de determinada substância da fase líquida (adsorvato) para a superfície de um sólido (adsorvente). É uma das técnicas mais eficientes para tratamento de efluentes, principalmente de indústrias têxteis, pois promove a remoção de corantes sintéticos (Seader e Henley, 2006).

A indústria têxtil é responsável por gerar efluentes em grandes volumes e com um alto potencial contaminante (Kunz *et al.*, 2002; Cardoso, 2010; Honorio, 2013). Os corantes sintéticos pertencem a uma classe de corantes orgânicos estáveis e de difícil degradação. A contaminação química da água, além da poluição visual, causa sérios danos ao ambiente, devido a compostos tóxicos, ácidos, alcalinos, metais e sólidos solúveis (Diehl *et al.*, 2011). Além disso, muitos desses corantes podem causar problemas à saúde humana como alergias, dermatites e irritações cutâneas (Gong *et al.*, 2005; Royer, 2008).

Uma maneira de aumentar a capacidade adsorptiva do material utilizado é através de ativação química, melhorando a qualidade dos poros e aumentando sua área superficial (Moraes, 2010). Os reagentes mais utilizados para esta técnica são KOH, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Macedo, 2005).

Em vista disso, o presente trabalho teve por objetivo estudar a utilização do resíduo de vagens do angico-vermelho como material adsorvente para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se resíduos da casca do fruto de angico vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan), moídos em moinho de facas, coletados na cidade de Bagé/RS como material adsorvente.

Para os ensaios de adsorção, foi utilizada uma solução sintética de corante azul de metileno para simular um efluente têxtil. O experimento foi realizado utilizando as amostras tratadas quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com razão 1:1 em massa onde permaneceu durante 24 h a temperatura ambiente. A amostra tratada foi seca em estufa a 105°C durante 24 h.

Para a cinética de adsorção utilizaram-se oito amostras contendo 0,5 g de material com 25 mL de solução de azul de metileno a 150 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram submetidas a agitação em mesa agitadora a 150 rpm e o tempo de contato foi variado de 2 à 90 minutos. As amostras foram centrifugadas durante 10 min a 3000 rpm. A concentração final de corante na solução foi obtida utilizando-se espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de

metileno (660 nm). A partir da curva de calibração para o azul de metileno, obtida previamente, calculou-se a concentração remanescente do corante na solução após o processo de adsorção para cada amostra. Foram realizados ajustes aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, descritos pelas Equações 1 a 3, respectivamente.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

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

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Nessas equações  $t$  é o tempo em min,  $q_t$  é a quantidade de corante adsorvido em certo instante de tempo em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $q_e$  é a capacidade de adsorção expressa em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $k_{dif}$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) são constantes de velocidades dos modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente. A constante  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) está relacionada com a resistência a difusão.

Nos ensaios de isoterma foram utilizadas oito amostras contendo 0,1 g de adsorvente e 25 mL de solução de azul de metileno com concentrações variando de 25 a 150  $\text{mg L}^{-1}$ . As amostras foram submetidas a agitação em mesa agitadora até que atingissem o equilíbrio e então centrifugadas por 10 min a 3000 rpm. Para a obtenção da concentração remanescente de azul de metileno na solução utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). Ajustaram-se aos dados experimentais os modelos de isotermas de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson descritos pelas Equações 4 a 6.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^{\beta_2}} \quad (6)$$

Nas Equações 4 a 6  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_S$  ( $[\text{mg L}^{-1}]^{-1/n}$ ) e  $K_{RP}$  ( $\text{L g}^{-1}$ )  $\alpha_{RP}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são constantes de ajuste dos modelos Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, respectivamente. O parâmetro  $n$  (adimensional) do modelo de Freundlich está relacionado com a intensidade de adsorção, indicando se o processo é ou não favorável. Valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 indicam um processo favorável. O parâmetro  $\beta_2$  é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1. Já o  $n_s$  é o expoente de Sips.

Foram realizadas as análises estatísticas do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio relativo ( $P_p\%$ ) e qui-quadrado ( $X^2$ ), sendo essas duas últimas representadas pelas Equações 7 e 8,

$$P_p = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (7)$$

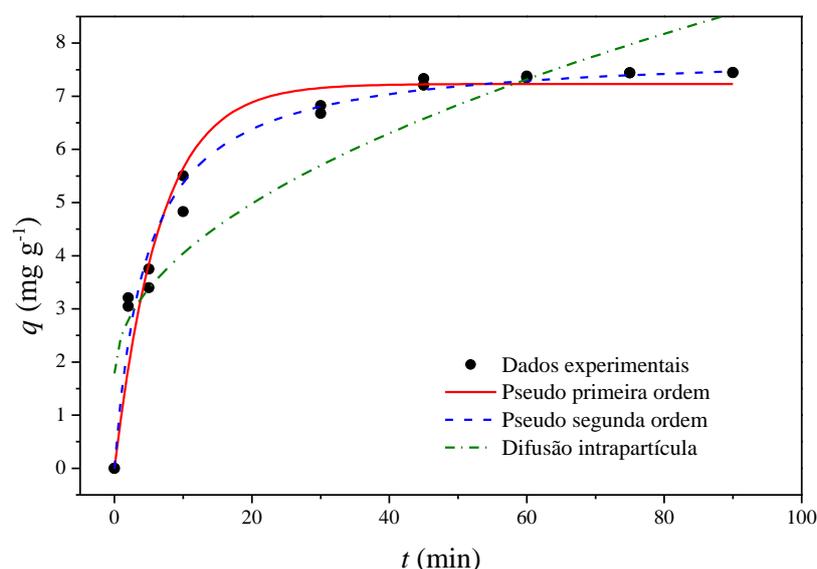
$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (8)$$

em que  $q_{exp}$  é a capacidade de adsorção experimental,  $q_{pred}$  é a capacidade de adsorção predita pelo modelo,  $nn$  é o número de observações experimentais e  $NN$  é o número de parâmetros de ajuste. Realizou-se ainda a análise de variância dos modelos ajustados através da tabela ANOVA com 95% de confiança.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 pode-se observar a curva da capacidade de adsorção em função do tempo para os modelos ajustados aos dados experimentais.

**Figura 1:** Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais.



Fonte: Autores (2019).

Através da Figura 1 pode-se observar que os modelos de Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Ambos os modelos consideram a convecção como o processo predominante da transferência de massa. O sistema começou a entrar em equilíbrio em aproximadamente 30 minutos de experimento. O modelo de difusão intrapartícula não se ajustou adequadamente visto que considera como processo predominante de transferência de massa a difusão no interior da partícula, considerado como um processo lento, o que não foi observado neste experimento.

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais.

**Tabela 1:** Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

	Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem	Difusão Intrapartícula
<i>Parâmetros</i>	$q_e = 7,23$ $k_1 = 0,15$	$q_e = 7,84$ $k_2 = 0,02$	$k_{dif} = 0,71$ $C = 1,78$
$R^2$	0,95	0,98	0,85
$X^2$	0,28	0,13	0,98
$P_p$ (%)	7,94	5,61	9,42
$MQ_R/MQ_r$	374,73	814,42	96,55
$F$ (Rr)	4,49	4,49	4,49
$MQ_{faj}/MQ_{ep}$	16,75	7,20	61,34
$F$ (faj, ep)	3,29	3,29	3,29

Fonte: Autores (2019).

Os modelos de Pseudo primeira e Pseudo segunda ordem apresentaram ajustes satisfatórios, com valores de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) próximos da unidade em ambos os casos. Porém somente o valor de  $R^2$  não é suficiente para avaliar o melhor ajuste dos modelos e, dessa forma, analisando outros parâmetros estatísticos pode-se observar que o modelo de pseudo segunda ordem ajustou-se ligeiramente melhor, apresentando o menor valor de qui-quadrado ( $X^2$ ) e erro relativo ( $P_p$ %), onde, de acordo com Crasmeyer (2013), quanto menor estes valores mais o modelo se ajusta aos dados experimentais. Em relação ao valor da razão entre a média quadrática devido a regressão e a média quadrática devido aos resíduos ( $MQ_R/MQ_r$ ) tem-se que  $MQ_R/MQ_r > F$  (R,r) e isto indica que a regressão é estatisticamente significativa e o modelo apresenta regressão significativa.

Em relação ao modelo de pseudo segunda ordem, este indica que a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Este modelo assume que o processo de adsorção é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (Ho e McKay, 1998; Ho e McKay, 1999).

Como observado também na Figura 1, o modelo de difusão intrapartícula não apresentou ajuste satisfatório. A constante  $C$  deste modelo representa a espessura da camada de difusão e apresentou valor diferente de zero, comprovando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e que outros mecanismos, como a convecção, deve estar atuando neste processo de transferência de massa (Weber e Morris, 1963).

Na Figura 2 é possível observar as amostras após a cinética de adsorção. Sendo 1B a amostra onde o material adsorvente permaneceu em contato com o fluido durante 2 minutos e 8B durante 90 minutos.

**Figura 2:** Amostras após o processo de cinética de adsorção.

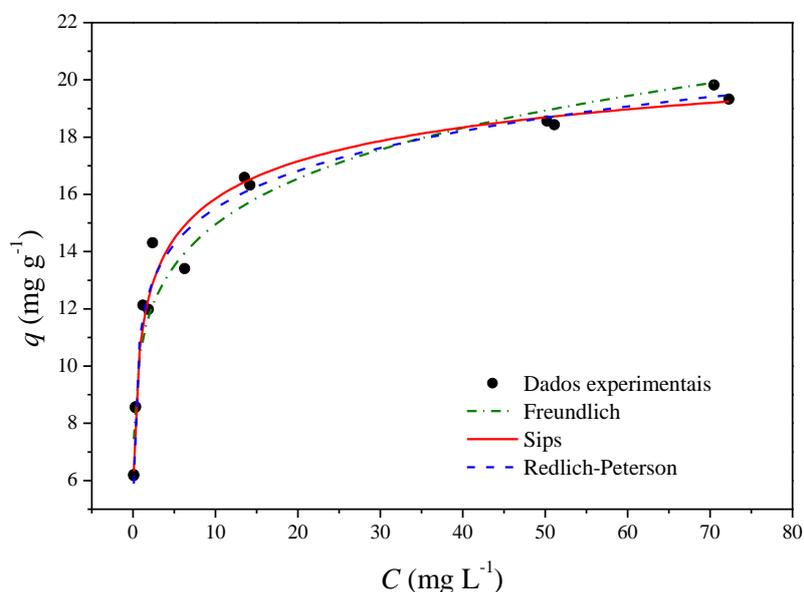


Fonte: Autores (2019).

Observa-se que as amostras em que o material adsorvente permaneceu durante um maior tempo em contato com a solução foi onde o corante foi removido com maior eficiência, alcançando um patamar de 99,60%.

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de capacidade de adsorção em função da concentração remanescente para os modelos de isoterma ajustados aos dados experimentais.

**Figura 3:** Ajustes dos modelos de isoterma aos dados experimentais.



Fonte: Autores (2019).

Pode-se observar na Figura 3 que todos os modelos se ajustaram adequadamente aos dados experimentais e as isotermas apresentaram comportamento convexo, indicando que o processo é favorável. De acordo com McCabe *et al* (1993), isotermas convexas são favoráveis devido ao fato de adsorver grandes quantidades com baixas concentrações de soluto no fluido.

Essa isoterma é classificada como do tipo *L* (subgrupo 2), de acordo com Giles *et al* (1960). As isotermas do tipo *L* geralmente são indicativas de que as moléculas são adsorvidas na superfície. Na Tabela 2 podem ser observados os parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais.

**Tabela 2:** Dados dos ajustes dos modelos de isoterma aos dados experimentais.

	Freundlich	Sips	Redlich-Peterson
<i>Parâmetros</i>	$n = 6,82$ $k_F = 10,67$	$q_{max} = 24,53$ $n_s = 2,87$ $k_s = 0,82$	$k_{rp} = 192,05$ $a = 15,87$ $b = 0,88$
$R^2$	0,95	0,98	0,98
$X^2$	1,03	0,51	0,44
$P_p$ (%)	7,22	3,53	3,59
$MQ_R/MQ_r$	278,31	287,72	331,18
$F(R, r)$	4,6	4,6	3,81
$MQ_{faj}/MQ_{ep}$	24,43	9,36	8,02
$F(faj, ep)$	3,58	3,58	3,69

Fonte: Autores (2019)

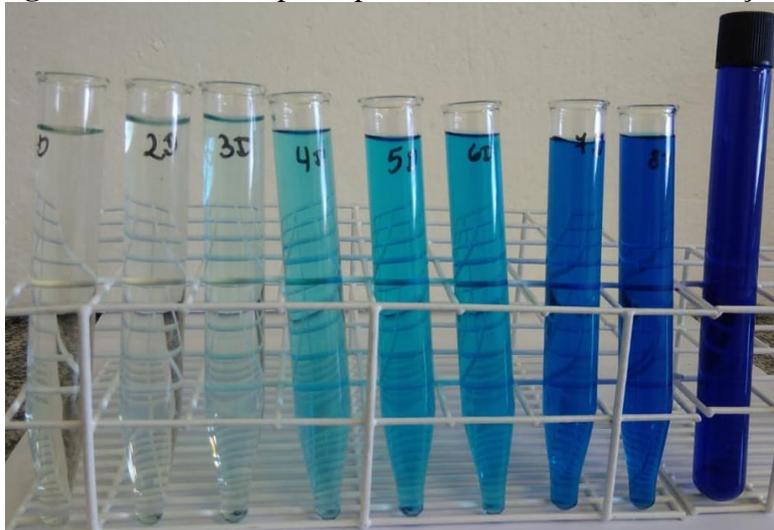
Na Tabela 2 pode-se observar que o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o de Redlich-Peterson, apresentando menor valor para  $R^2$  e menores valores de  $X^2$  e  $P_p$ %. Nota-se também que o valor de  $MQ_R/MQ_r$  é maior que o valor do teste  $F(R, r)$  indicando que a regressão é significativa. Vale ressaltar que os modelos de Freundlich e Sips também apresentaram resultados satisfatórios.

O modelo de Redlich-Peterson é empírico e pode ser empregado em processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. A equação deste modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicada a sistemas homogêneos e heterogêneos.

O valor de  $q_{max}$  encontrado experimentalmente foi de 19,81 mg g<sup>-1</sup>, próximo do encontrado por Han *et al.* (2006) que realizou adsorção utilizando palha de cereais. Dastidar e Banerjee (2005) encontraram um  $q_{max}$  de 22,47 mg g<sup>-1</sup> utilizando resíduo de juta como material adsorvente.

Na Figura 4 são apresentadas as amostras após o processo de isoterma de adsorção. Sendo 1D a amostra com concentração inicial de azul de metileno de 25 mg L<sup>-1</sup> e 8D a amostra com concentração inicial de azul de metileno de 150 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 4:** Amostras após o processo de isoterma de adsorção.



Fonte: Autores (2019).

Pode-se observar a partir da Figura 4, que com pequenas quantidades do material adsorvente foi possível remover grandes quantidades de corante da fase fluida, atingindo uma eficiência de remoção de 99,64% e confirmando a eficiência do material adsorvente utilizado.

## CONCLUSÃO

A adsorção com os resíduos da vagem do angico vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth) Brenan) tratados quimicamente com  $H_3PO_4$  apresentaram uma rápida remoção do corante azul de metileno. Para o ensaio de cinética de adsorção, o modelo que melhor descreveu o experimento foi o modelo de pseudo segunda ordem.

Para o ensaio das isotermas de adsorção, obteve-se um melhor ajuste com o modelo de Redlich-Peterson. Segundo a classificação de isotermas para sólido-líquido, a isoterma obtida pode ser considerada como do tipo L (Subgrupo 2). A capacidade máxima de adsorção obtida foi de  $19,81 \text{ mg g}^{-1}$ .

O material utilizado mostrou-se como adsorvente promissor, devido ao seu grande potencial para a remoção do corante azul de metileno. Com as condições utilizadas nos experimentos a eficiência de remoção foi acima de 99% para ambos os estudos, cinética e isoterma de adsorção.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pela estrutura disponibilizada e pelas bolsas de iniciação científica. À CAPES pelas bolsas de mestrado.

## REFERÊNCIAS

CARVALHO, P. E. R. Espécies arbóreas brasileiras. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Colombo: Embrapa Florestas, 1039p, 2003.

CRAESMEYER, G. R. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética.** 2013. Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares, 2013.

DASTIDAR, M. G.; BANERJEE, S.; Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1919–1928, 2005.

DIEHL, R. O., FLORES, F. Q., SANTOS, F. A., CANTELLI, M. **Uso de cascas para a remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas.** In: XII Salão de Iniciação Científica – PUCRS, 2011.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONG, R.; LI, M.; YANG, C.; SUN, Y.; CHEN, J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. B121, p. 247–250, 2005.

HAN, R.; WANG, Y.; HAN, P.; SHI, J.; YANG, J.; LU, Y.; Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 550–557, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Trans IChemE**, v. 76, Part B, p. 183-191, 1998.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

LORENZI, H. Árvores brasileiras. **Nova Odessa: Plantarum**, 2000. v.1. 352p.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso.** Universidade Federal de Sergipe, 2005.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** Fifth edition, New York: McGraw – Hill Internation, 1993.

MORAIS, E, D. **Avaliação do potencial adsorptivo do carvão ativado produzido a partir do mesocarpo do coco no tratamento de água de produção de petróleo.** Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *araucaria angustifolia* como biossorvente.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE, v. 89, 1963, pg. 31 – 60.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de Corantes reativos têxteis**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2013.