



# CRICTE 2017

XXVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia



## CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CAROÇO DE AZEITONA MOÍDO

**Gabriela Rossatto Cáceres**

Acadêmica do curso de Engenharia Química na Universidade Federal do Pampa  
gabrielarossattocaceres@gmail.com

**Marcilio Machado Morais**

Professor/Pesquisador do curso de Engenharia Química na Universidade Federal do Pampa  
marcilio.morais@unipampa.edu.br

**Valéria Terra Crexi**

Professora/Pesquisadora do curso de Engenharia Química na Universidade Federal do Pampa  
valeria.crexi@unipampa.edu.br

**Resumo.** O azul de metileno é um dos corantes presentes no efluente de indústrias como cosméticos, têxteis e couro. Para a remoção deste poluente do efluente, a adsorção com carvão ativado é amplamente utilizada. Porém, materiais alternativos ao carvão ativado, como por exemplo, o caroço de azeitona, vem sendo utilizados. Sendo assim o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de adsorção de azul de metileno em caroço de azeitona através de ajuste de modelos cinéticos. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o pseudosegunda ordem. Obtendo-se uma capacidade de adsorção no equilíbrio de  $3,96 \text{ mg}_{AM} \text{ g}_{adsorvente}^{-1}$  e uma velocidade de difusão de  $0,35 \text{ g}_{adsorvente} \text{ mg}_{AM}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Efluente industrial. Caroço de azeitona. Modelos cinéticos.

### 1. INTRODUÇÃO

Os corantes residuais quando descartados nos corpos hídricos podem contribuir para uma coloração indesejada, além de interferirem na transmissão de luz necessária para a fotossíntese dos organismos vivos presentes nestes corpos. Ainda, segundo Hameed e Ahmad [1], estes corantes, geralmente, apresentam uma

origem sintética e estruturas aromáticas complexas, o que favorece a sua estabilidade e dificulta a sua degradação. Atualmente, existem mais de 10.000 corantes disponíveis comercialmente, entre eles está o azul de metileno. Este corante tem vasta aplicação industrial, sendo utilizado no tingimento de papéis, tecidos, madeiras e até mesmo em tinturas para cabelo (Renmin *et al.* [2]).

Existem diferentes métodos para o tratamento de efluentes contendo azul de metileno, dentre eles estão a coagulação e floculação, oxidação ou ozonização, separação por membranas e adsorção com carvão ativado (Ref. [1]). Este último método é um dos mais utilizados, pois pode remover diferentes tipos de corantes com uma maior eficiência. Porém, este processo se torna ainda mais atrativo se for utilizado um adsorvente de “baixo custo”. De acordo com Bailey *et al.* [3], adsorventes de baixo custo são aqueles que requerem pouco processamento, estão em abundância na natureza ou são subprodutos ou resíduos de atividades industriais. Atualmente, muitos destes adsorventes vêm sendo estudados para a adsorção de corantes presentes em efluentes industriais. Entre eles estão bagaço de caju (Moreira [4]), caroço e a polpa da azeitona (Nieto *et al.* [5]) e carvão ativado a

partir do bagaço de butiá (Pin, Rossetto e Rodrigues, [6]).

O bagaço de azeitona é produzido pelos processos de obtenção do azeite de oliva e é composto pela polpa e pelo caroço do fruto. Para cada 100 kg de fruto utilizado na extração, é obtido entre 15 a 22 kg de azeite de oliva e 35 a 45 kg de bagaço, essas quantidades podem variar de acordo com o método de extração e a qualidade do fruto. O caroço da azeitona apresenta um alto potencial para ser utilizado como material adsorvente, pois possui uma matriz celulósica rica em carbono (Ref. [5]).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de adsorção de azul de metileno utilizando como material adsorvente uma fração do bagaço de azeitona rica em caroço. Em vista disso, foram ajustados aos dados experimentais os modelos cinéticos de pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Matéria-prima e preparo do material adsorvente

A matéria-prima utilizada foi bagaço de azeitona fornecido pela indústria Batalha®, localizada em Pinheiro Machado-RS.

Utilizou-se como material adsorvente uma fração deste bagaço rica em caroço.

O bagaço foi coletado no mês de abril de 2017 e mantido a uma temperatura de -16°C até a realização dos ensaios. Para a obtenção do adsorvente, o bagaço foi mantido sob refrigeração a 4°C por 48 horas, para o degelo completo, então, foi seco em estufa a 80°C por 48 horas e moído em moinho de facas. O bagaço moído foi peneirado, utilizando um conjunto de peneiras com abertura de malha variando de 2.000 a 125 µm de diâmetro, onde se pôde obter a fração mais rica em caroço, na faixa granulométrica entre 2.000 e 1.000 µm.

### 2.3 Ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção foi preparado um efluente sintético contendo azul de metileno e água destilada. A partir deste efluente, foi construída uma curva de calibração, com concentrações de efluente de 0 a 50 mg/L, através da técnica de espectrofotometria na região do UV-Vis com um comprimento de onda de 665 nm. A equação obtida através da curva de calibração é referente à Equação 1.

$$C = \frac{Abs - 0,0161}{0,1203} \quad (1)$$

Onde  $C$  é a concentração de azul de metileno na solução, em mg/L, e  $Abs$  é a absorvância obtida pela técnica de espectrofotometria.

Os ensaios de cinética adsorção ocorreram em batelada a temperatura ambiente (25°C) sob agitação de 150 rpm. Nos ensaios foi adicionado a uma solução aquosa, com uma concentração de 50 mg/L de azul de metileno (efluente sintético), 1 g de material adsorvente, com pH 5. O tempo de adsorção variou de 0 a 95 minutos, sendo coletadas amostras nos tempos 5, 10, 15, 25, 35, 55, 75 e 95 minutos. Após coletadas, em cada um dos intervalos, as amostras foram centrifugadas e a concentração de azul de metileno presente no líquido sobrenadante foi quantificada por espectrofotometria UV-Vis, com a equação obtida para a curva de calibração (Eq.1).

Após determinada a variação da concentração de azul de metileno com o tempo de adsorção foram ajustados três modelos cinéticos aos dados obtidos; o modelo de pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula. O critério de escolha dos modelos foi o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo do estudo cinético na adsorção é entender sobre os possíveis

mecanismos envolvidos no processo e determinar o tempo necessário para que o sistema alcance o equilíbrio. Em razão disso, realizou-se o ajuste não linear dos modelos cinéticos pseudossegunda ordem (Eq. 2) e difusão intrapartícula (Eq. 3) aos dados experimentais.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

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

Onde  $q_t$  é a capacidade de adsorção para o tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de 2ª ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $k_D$  é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

Os resultados obtidos no ajuste estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos.

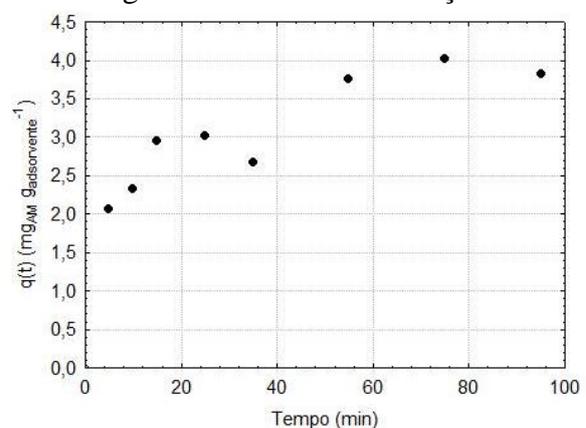
Pseudossegunda ordem		
$q_e$	$k_2$	$R^2$
3,9657	0,0409	0,9660
Difusão intrapartícula		
$K_D$	$C$	$R^2$
0,3547	0,9210	0,9108

A partir dos resultados apresentados acima se pode observar que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados cinéticos foi o do pseudossegunda ordem, apresentando um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,9660. Pode-se inferir que o principal mecanismo de transferência de massa ocorre por adsorção química entre o soluto e a superfície do adsorvente, envolvendo a transferência e/ou compartilhamento de elétrons entre o soluto e o material adsorvente (Ref. [4]). Já para o modelo de difusão intrapartícula obteve-se um coeficiente de correlação igual a 0,9108. Isto significa que parte do fenômeno de adsorção pode ser regido pelo mecanismo de transferência de massa no interior das

partículas devido a um gradiente de concentração presente entre a superfície do sólido e a solução, com uma velocidade de difusão de aproximadamente  $0,35 \text{ g}_{\text{adsorvente}} \text{ mg}_{\text{AM}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

O valor encontrado para a capacidade de adsorção no equilíbrio através do ajuste do modelo de pseudossegunda ordem aos dados experimentais foi de  $3,96 \text{ mg}_{\text{AM}} \text{ g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ . A capacidade de adsorção no equilíbrio representa que, para as condições utilizadas no experimento, a superfície do sólido e o líquido sobrenadante atingiram uma condição de equilíbrio, ou seja, não há mais gradiente de concentração de adsorvato (azul de metileno) entre as fases. Este valor esta de acordo com o que foi observado nos experimentos, pois a partir de, aproximadamente, 55 minutos de experimento observou-se pouca variação nas concentrações do líquido sobrenadante, sendo a concentração deste tempo igual a  $3,75 \text{ mg}_{\text{AM}} \text{ g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ . Este comportamento pode ser observado na Fig. 1.

Figura 1. Cinética de adsorção.



Akar et al. [7] encontraram para o bagaço de azeitona, uma capacidade de adsorção no equilíbrio de  $41,96 \text{ mg/g}$ , utilizando como soluto o corante RR198 e seu ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem apresentou coeficiente de correlação de 0,999. A grande diferença entre o valor encontrado por estes autores e o encontrado no presente trabalho, pode estar relacionada aos diferentes efluentes utilizados e a

diferença nas frações de bagaço utilizadas; os autores citados utilizaram partículas com um tamanho menor ou igual a 150  $\mu\text{m}$ . No presente trabalho, o diâmetro de partícula variou entre 1.000 a 2.000  $\mu\text{m}$ ; quanto maior o diâmetro de partícula, maior a resistência à transferência de massa através das partículas, logo, menor a capacidade de adsorção.

Uma forma de aumentar esta capacidade de adsorção é submetendo o material adsorvente a um processo de ativação, podendo ser químico, com a utilização de reagentes como o hidróxido de sódio e o ácido fosfórico, ou físico, que é através da ativação térmica a temperaturas acima de 800°C. Banat *et al.* [8] comparam a eficiência de adsorção de azul de metileno utilizando o bagaço de azeitona com e sem ativação térmica como adsorvente, onde obteve-se um aumento na capacidade de adsorção de 42,3  $\text{mg}_{\text{AM}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$  para 62,7  $\text{mg}_{\text{AM}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ , após a ativação.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir deste estudo, se pode concluir que o caroço de azeitona apresenta uma capacidade de adsorção para o azul de metileno, e que o mecanismo mais envolvido neste fenômeno foi a interação química entre o adsorvente e o soluto, seguido da difusão intrapartícula, pois ambos os modelos, pseudosegunda ordem e o de difusão intrapartícula, se ajustaram aos dados experimentais. Além do mais, a partir deste ajuste pode-se obter a capacidade de adsorção no equilíbrio como sendo igual a 3,96  $\text{mg}_{\text{AM}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$  e uma velocidade de difusão de 0,35  $\text{g}_{\text{adsorvente}} \text{mg}_{\text{AM}}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

No entanto, sugere-se, para trabalhos futuros, a ativação da biomassa, a fim de verificar o potencial de adsorção do material ativado.

#### 5. REFERÊNCIAS

- [1] B.H. Hameed and A.A. Ahmad, “Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, 2009, pp. 870-875.
- [2] G. Renmin, L. Mei, Y. Chao, S. Yingzhi, C. Jian, “Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull,” *J. Hazardous Materials*, vol. B121, 2005, pp. 247–250
- [3] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, “A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals,” *Water Res* vol. 33, no. 11, 1999, pp. 2469-2479.
- [4] S. A. Moreira, “Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo,” *Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2008.*
- [5] L. M. Nieto, S. B. D. Alami, G. Hodaifa, C. Faur, S. Rodriguez, J. A. Giménez; J. Ochando, “Adsorption of iron on crude olive stones,” *Industrial Crops and Products*, vol. 32, 2010, pp. 467-471.
- [6] C. F. Pin, V. Rosseto, L. M. Rodrigues, “Estudo de adsorção/dessorção de corante por bagaço de butiá ativado quimicamente,” in *Salão Internacional de Pesquisa e Extensão*, vol. 8, no. 2, 2016.
- [7] T. Akar, I. Tosun, Z. Keynak, E. Ozkara, O. Yeni, E. N. Sahin and S. T. Akar, “An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace,” *J. Hazardous Materials*, vol. 166, 2009, pp. 1217-1225.
- [8] F. Banat, S. Al-Asheh, R. Al-Ahmad F. Bni-Khalid, “Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal,” *Bioresource Technology*, vol. 98, 2007, pp. 3017-3025.