

## Adsorção de corante azul reativo BF-5G utilizando casca de *Manihot Esculenta Crantz*

## Adsorption of BF-5G reactive blue dye using *Manihot Esculenta Crantz*

Simone Keily Costa Silva<sup>1</sup>, Andarair Gomes dos Santos<sup>1</sup>,  
Ricardo Henrique de Lima Leite<sup>1</sup>, Edna Maria Mendes Aroucha<sup>1</sup>,  
Francisco Klebson Gomes dos Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA, Av. Francisco Mota, 572, Costa e Silva, CEP: 59625-900, Mossoró, RN, Brasil.

e-mail: klebson@ufersa.edu.br, simonekeily@live.com, andarair@ufersa.edu.br, ricardoleite@ufersa.edu.br, aroucha@ufersa.edu.br

### RESUMO

A indústria têxtil consome um volume significativo de água no processo de tingimento das fibras. As águas residuais geradas no processamento, além de turvas, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, são prejudiciais ao ambiente aquático e também aos seres humanos. Esse efluente deve passar por um processo de tratamento antes de ser lançado em corpos hídricos. O tratamento de águas contaminadas com o uso de bioadsorventes possui como vantagens o baixo custo de material e reciclagem de resíduo natural. Baseado no exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção do corante têxtil Azul Reativo BF-5G em casca de mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*), resíduo proveniente da indústria de farinha de mandioca. A casca de mandioca foi lavada, seca e classificada. Os ensaios de adsorção, em banho finito, foram realizados em diferentes condições de pH, granulometria e temperatura. As capacidades máximas de adsorção, em 24 horas de contato, para as diferentes condições de pH, granulometria e temperatura, foram as seguintes: ( $q_{\text{máx}}=85,18 \text{ mg.g}^{-1}$ ; pH=1; 30 °C; 16 mesh); ( $q_{\text{máx}}=52,30 \text{ mg.g}^{-1}$ ; pH=0; 30 °C; 32 mesh); ( $q_{\text{máx}}=92,92 \text{ mg.g}^{-1}$ ; pH=0; 30 °C; 48 mesh). O processo de adsorção foi espontâneo e exotérmico, o que leva a concluir que a casca de mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*) é um potencial adsorvente para o corante Azul Reativo BF-5G, garantindo economia e praticidade no tratamento desse efluente.

**Palavras-chave:** Corante; Casca de mandioca; Tratamento de efluente.

### ABSTRACT

The textile industry consumes a significant amount of water in the fiber dyeing process. The wastewater generated in the processing, in addition to turbid, due to the presence of dyes that do not stick to the fiber during the dyeing process, are harmful to the aquatic environment and also to humans. This effluent must undergo a treatment process before being released into water bodies. The treatment of contaminated water with the use of bioadsorbents has the advantages of low material cost and recycling of natural waste. Based on the above, the objective of this work was to evaluate the adsorption capacity of the textile dye Blue Reactive BF-5G in cassava peel (*Manihot Esculenta Crantz*), residue from the cassava flour industry. The cassava peel was washed, dried and classified. The adsorption tests, in finite bath, were carried out under different conditions of pH, granulometry and temperature. The maximum adsorption capacities, in 24 hours of contact, were as follows: ( $q_{\text{max}}=85.18 \text{ mg.g}^{-1}$ ; pH=1; 30 °C; 180 rpm; 16 mesh); ( $q_{\text{max}}=52.30 \text{ mg.g}^{-1}$ ; pH=0; 30 °C; 180 rpm; 32 mesh); ( $q_{\text{max}}=92.92 \text{ mg.g}^{-1}$ ; pH=0; 30 °C; 180 rpm; 48 mesh). The adsorption process was spontaneous and exothermic, which leads to the conclusion that the cassava peel (*Manihot Esculenta Crantz*) is a potential adsorbent for the Reactive Blue BF-5G dye, ensuring economy and practicality in the treatment of this effluent.

**Keywords:** Dye; Cassava peel; Effluent treatment.

## INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis exigem grande volume de água na produção de peças, que ocorre principalmente nas etapas de tinturaria e lavanderia. A etapa de tingimento é de alto impacto devido aos produtos químicos empregados no processo. Dentre todos os compostos químicos utilizados, os corantes reativos possuem alto potencial de poluição; o descarte sem tratamento desses efluentes em ambientes aquáticos pode levar ao desequilíbrio de ecossistemas, causando o esgotamento do oxigênio dissolvido e impedindo a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando assim, a atividade fotossintética do meio, resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática [1].

O grande problema de corantes reativos é na sua degradação; quando tratado de maneira incompleta, pode gerar subprodutos altamente tóxicos. Mesmo em pequenas quantidades, o contato com corantes pode causar irritações na pele, alergias, dermatites e câncer. Devido a sua toxicidade e persistência no meio ambiente, a remoção desses corantes das águas residuais tornou-se questão de grande interesse da comunidade científica e dos órgãos ambientais [2].

O tratamento convencional desse tipo de efluente envolve processos físico-químicos de coagulação/floculação. Os processos usuais de tratamento alcançam boa eficiência de descoloração, mas elas têm duas restrições principais, o alto custo e a produção de uma quantidade significativa de lodo que requer descarte.

Diante dos diferentes métodos, a técnica de adsorção é um método altamente versátil e ecologicamente eficaz e empregado no tratamento de águas residuais devido à sua fácil operação, baixo custo e disponibilidade de uma ampla gama de adsorventes. Além disso, a adsorção também pode ser aplicada para a remoção de poluentes orgânicos, inorgânicos e biológicos solúveis e insolúveis [3].

A utilização de resíduos agroindustriais na remoção de poluentes tem como vantagens o baixo custo do material bioadsorvente, reciclagem de um resíduo natural e alternativa para tratamento de águas contaminadas. Na literatura é possível encontrar estudos de resíduos sólidos agrícolas como material adsorvente em meio natural ou em formas modificadas, usados na remoção de corantes de efluentes, como cascas de pepino, cascas de sementes de melancia, polpa de uva, casca de avelã, serragem, casca de coco, dentre outros [4-7].

A mandioca, também conhecida como aipim ou macaxeira, é cultivada em todas as regiões do Brasil. No processamento industrial de produtos provenientes da mandioca são geradas grandes quantidades de resíduos sólidos como: casca, entrecasca e bagaço. Nesse sentido esse trabalho teve como objetivo avaliar o uso da casca, epicarpo da *Manihot Esculenta Crantz*, como adsorvente do corante sintético Azul Reativo BF-5G.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O corante Azul Reativo BF-5G, produzido pela Texpal Chemical S.A, pertence à classe dos corantes reativos monoclorotriazina do tipo azo (presença de grupamentos  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos).

A casca de mandioca foi, gentilmente, fornecida pela empresa Kigoma - Produção, Comércio de Cereais, localizada na cidade de Mossoró-RN, Brasil. A mesma foi submetida à lavagem com água corrente, enxaguada com água destilada, para remoção de impurezas, e seca em estufa com circulação de ar durante 24 horas a uma temperatura de 110 °C. O material foi triturado em moinho de facas, modelo SL-31 – SOLAB; em seguida peneirado, utilizando conjunto de peneiras com agitador mecânico, modelo I-1016-B – PAVI-TEST (9 a 250 mesh) por 20 minutos. Foram selecionadas três granulometrias para o experimento, com fração da matéria com diâmetros médios de 1 mm, 0,5 mm, 0,297 mm (abertura e tamanho de 16, 38 e 48 Mesh/Tyler, respectivamente).

No intuito de se detectar os constituintes do resíduo usado como adsorvente, foram realizadas análises de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Na difração de raios X foi utilizado equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000. Foi utilizada fonte de cobre  $K\alpha$  com 40 KV e 30 mA, com varredura de 10 a 80 e passo de 0,02 ° de  $\theta$ .

A caracterização morfológica foi realizada utilizando um microscópio de varredura eletrônica (MEV) modelo VEGA3 LM, marca TESCAN, com um potencial de aceleração de 10 kV. As amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla fase de carbono e fixadas em um suporte. Posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm.

Com a finalidade de analisar as possíveis interações entre adsorvente e adsorbato foi determinado o potencial de carga zero, PCZ, do material adsorvente. O procedimento consiste em colocar em contato o adsorvente com adsorbato sob diferentes condições de pH inicial. Os pHs foram ajustados com soluções de HCl e de NaOH, à temperatura ambiente, 25 °C, e agitação constante, 180 rpm. A determinação do pH final foi dado, após 24 h de contato. Em seguida, traçou-se uma curva do pH inicial versus pH final. O PCZ corresponde ao ponto médio da faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou

seja, onde a carga da superfície é neutra.

O estudo cinético foi realizado nas condições ótimas de pH, obtidas nos testes do potencial de carga zero. Os ensaios foram realizados em banho finito, onde foram adicionados 0,4 g de adsorvente em 50 mL de solução de corante em concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>; as amostras foram submetidas à agitação constante de 180 rpm e 30 °C, em intervalos de tempo de 5 a 1440 minutos. Alíquotas da amostra foram coletadas nos intervalos de tempo pré-estabelecidos, e as leituras realizadas em espectrofotômetro, UV-VIS, modelo EVO 600 PC, THERMO. A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio, calculou-se a quantidade de corante adsorvido utilizando a Equação 1:

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) \times m/V \quad (1)$$

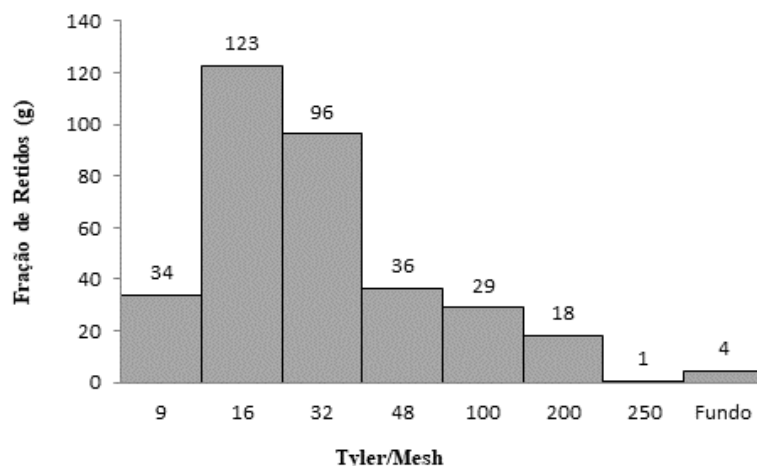
Sendo:  $q_{eq}$  é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g<sup>-1</sup>),  $m$  é a massa do adsorvente (g),  $C_0$  é a concentração inicial do corante na solução (mg.L<sup>-1</sup>),  $C_{eq}$  é concentração de corante na solução em equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>) e  $V$  é o volume da solução (L).

Para o estudo isotérmico, colocou-se 0,2 g do adsorvente com diferentes granulometrias e 50 mL de solução aquosa de corante azul reativo BF-5G nas concentrações de 25 a 700 mg.L<sup>-1</sup>, sob agitação de 180 rpm, pH 2 e tempo de 1 h (condição predeterminedada pelo estudo cinético, na qual a condição de equilíbrio foi alcançada). Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 38, 48 e 58 °C.

Os parâmetros termodinâmicos foram avaliados sob as mesmas condições da cinética, porém em concentrações de corante de 25 a 700 mg.L<sup>-1</sup>, e nas temperaturas de 38, 48 e 58 °C. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

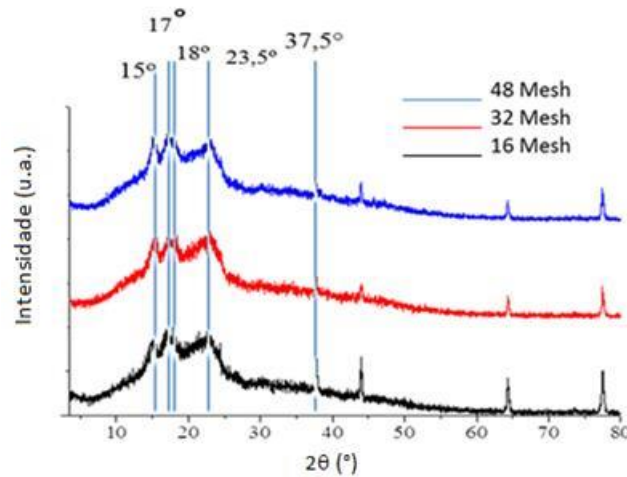
A Figura 1 mostra a fração granulométrica em diferentes diâmetros, após peneiramento. Optou-se por não trabalhar com partículas com diâmetros inferiores a 0,05 cm, evitando o uso da polpa da mandioca.



**Figura 1:** Fração granulométrica de retidos da casca da mandioca após passagem no conjunto de peneiras com diferentes diâmetros.

Observam-se, na Figura 1, que as maiores quantidades de massa foram retidas nas peneiras de 16 mesh, 32 mesh e 48 mesh, respectivamente. Os estudos de adsorção foram conduzidos nessas três granulometrias, no intuito de se analisar o tamanho da partícula de adsorvente no processo em questão.

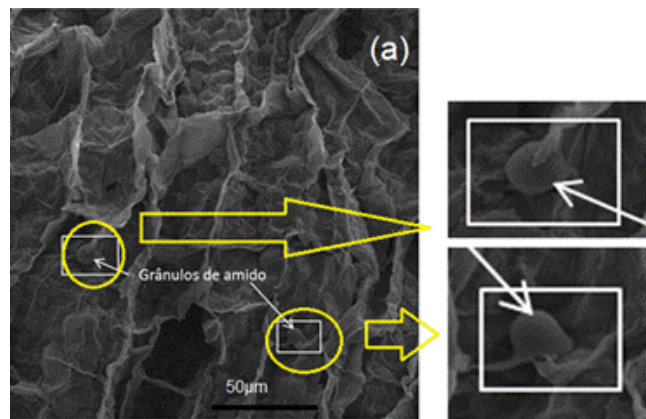
A Figura 2 mostra os difratogramas da *Manihot Esculenta Crantz* para diferentes granulometrias do adsorvente do epicarpo de mandioca.

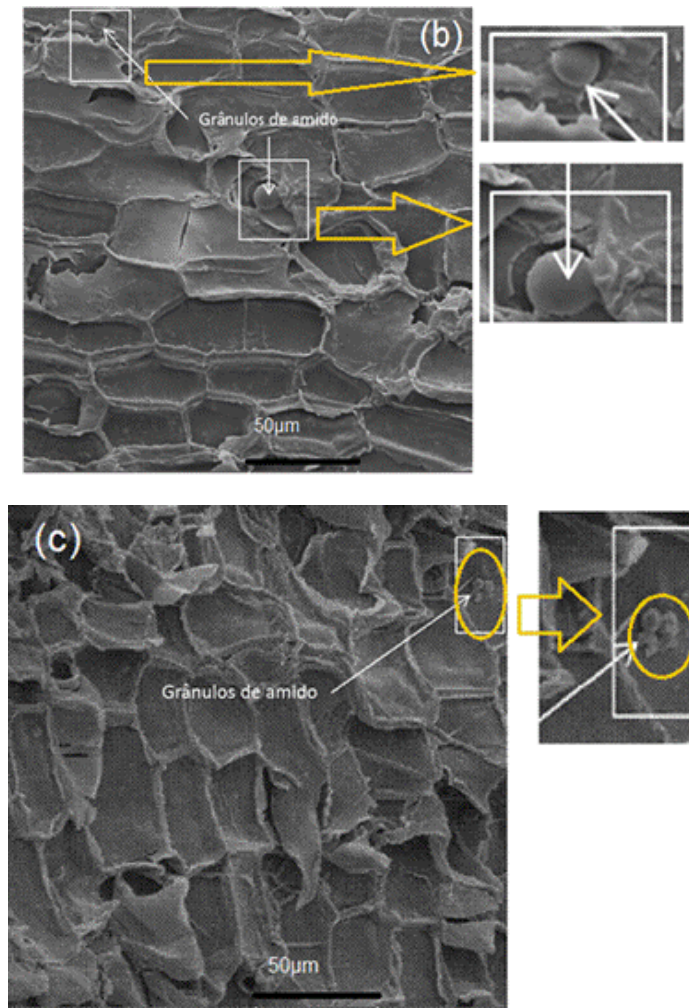


**Figura 2:** Difratogramas do adsorvente em diferentes granulometrias.

Analisando a Figura 2 é possível observar picos em 15,3°; 17,1°; 18,2° e 23,5° com padrões de cristalinidade e classificação amido com cristalinidade do tipo A. Observam-se picos mais intensos no difratograma no mesh 16, seguido dos de 32 mesh e 48 mesh, devido à presença de grânulos de amido na casca, como evidenciados nas micrografias apresentadas na Figura 3; ou seja, pequenas quantidades de polpa conseguiram passar pelas peneiras, e dependendo da abertura da peneira, essa quantidade foi relativamente maior. O grânulo de amido é constituído de moléculas de amilose e amilopectina associadas entre si por ligações de hidrogênio, formando áreas cristalinas radialmente ordenadas. Em 16° e 34,5° podem-se observar picos de celulose classificada como tipo I. Picos presentes em ângulos próximos de 15°; 22,5° e 34,5° são característicos de materiais lignocelulósicos, como a celulose [8]. KOSASIH *et al.*, 2010, em estudo envolvendo casca de mandioca, relataram que a presença de amido, juntamente com polissacarídeos, pectina e celulose, apresentam grupos carboxila, hidroxila e amina, atribuindo a esses grupos capacidade de adsorção. Vale resaltar que celulose e amido apresentam regiões amorfas pertencentes a outros grupos em que as moléculas não têm uma orientação particular.

A Figura 3 apresenta as micrografias para diferentes granulometrias do adsorvente com ampliação de 1000 vezes.

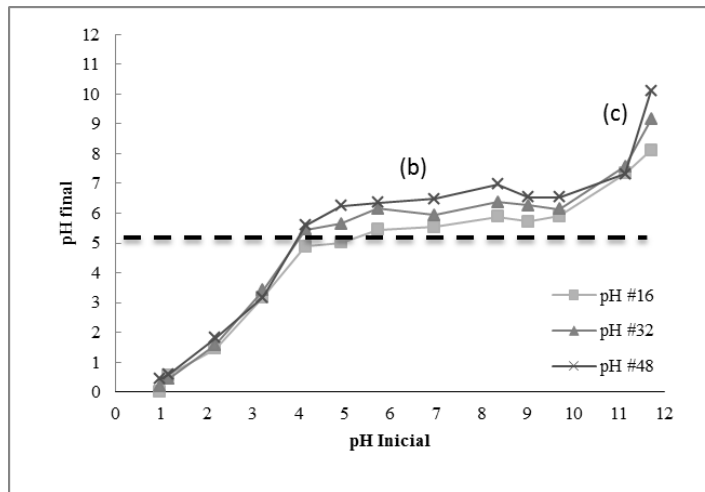




**Figura 3:** Micrografias do adsorvente (a) 16 mesh; (b) 32 mesh; (c) 48 mesh; com ampliação de 1000 vezes.

Conforme mostra a Figura 3 é possível visualizar tanto a casca da mandioca quanto o amido presentes na casca, com grânulos de amido de aproximadamente 10 – 20 μm, nas três condições de mesh avaliadas (a), (b) e (c). Com relação à morfologia, pode-se verificar um formato redondo ou oval, conforme imagens ampliadas em destaque e amarelo na Figura 3 (a), (b) e (c), o que demonstram que alguns grãos de amido não se romperam durante o processo de lavagem da casca triturada.

A Figura 4 mostra o Potencial de Carga Zero (PCZ) da casca de mandioca *in natura* para as três granulometrias em estudo.



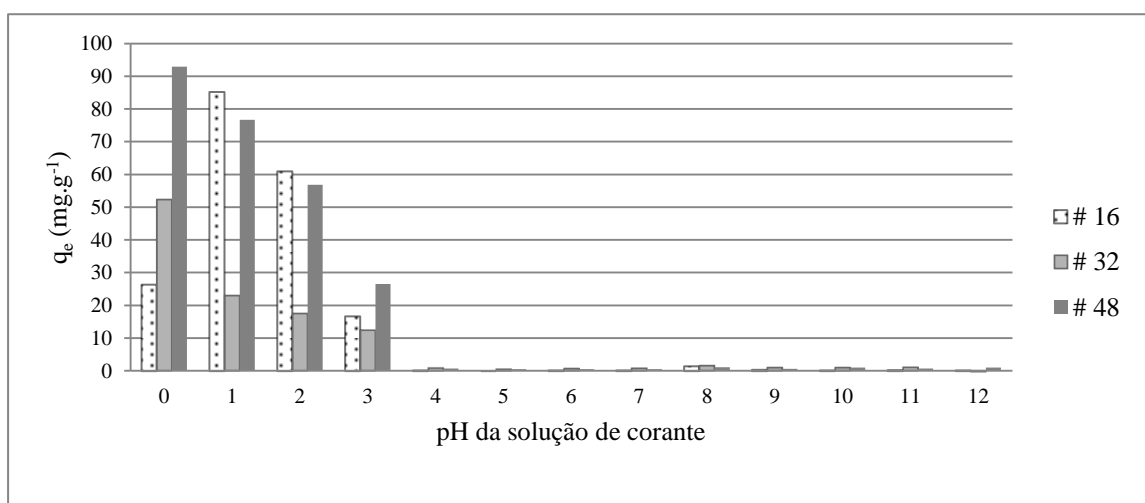
**Figura 4:** Potencial de Carga Zero (PCZ) para o adsorvente em diferentes granulometrias.

Analisando a Figura 4 observa-se uma faixa constante (b) próximo ao pH final igual a 5, resultando o PCZ  $5,2 \pm 0,5$  para as três granulometrias. Dessa forma, é possível observar que abaixo desse valor (a) o material apresenta carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions, e acima (c) está carregada negativamente, o que favorece a adsorção de cátions. Portanto, pode existir atração das forças entre as moléculas do corante Azul Reativo BF-5G aos grupos funcionais da superfície do adsorvente.

Estudos realizados com casca de *Eucalyptus Sheathiana* para remover corante reativo mostram que o ponto de carga zero foi em torno de 2,5 [10]. Para a remoção de corantes reativos (vermelho 14 e azul 92), em casca de tomate, observaram-se interações eletrostáticas entre moléculas de corantes e a casca do tomate, obtendo sua neutralidade em pH 4, indicando que a superfície do adsorvente estava carregada positivamente abaixo dessa faixa [11].

Percebe-se, na Figura 4, que o ponto de neutralidade foi entre o pH 5 e o pH 9, definindo o seu PCZ; a superfície da casca de mandioca apresentou carga positiva abaixo dessa faixa. Portanto, a atração de forças entre as moléculas de corante e os grupos funcionais da superfície do adsorvente pode levar à remoção do corante Azul Reativo BF-5G.

Devido à grande influência do pH da solução no processo de adsorção, esse fator foi avaliado na capacidade de remoção do corante azul reativo BF-5G pela casca de mandioca nas diferentes granulometrias. Os resultados são apresentados na Figura 5.

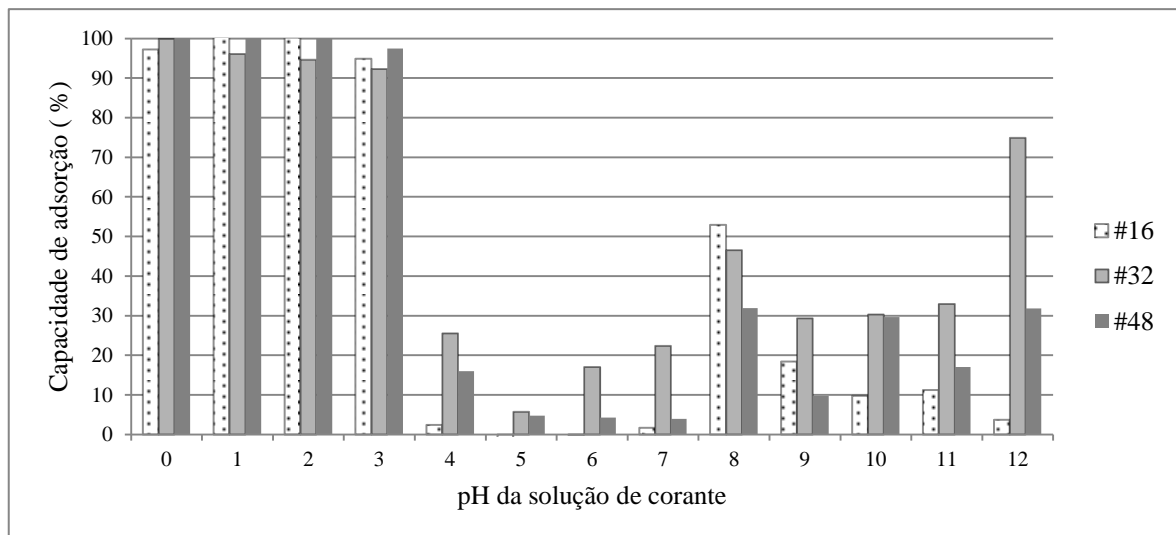


**Figura 5:** Influência do pH na adsorção do corante azul reativo BF-5G pelo adsorvente casca de mandioca in natura (24 h;  $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ; 180 rpm; 30 °C) para diferentes granulometrias: (16 mesh; 32 mesh; 48 mesh).

Na Figura 5 pode-se observar que para a biomassa in natura, a quantidade de corante adsorvido foi afetada com a variação do pH, permitindo uma faixa de trabalho entre 0 e 3. Alterações no pH podem afetar o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. Dessa forma, é necessário conhecer a influência que este parâmetro exerce sobre o processo de adsorção. Os resultados mostraram que nas condições experimentais a maior quantidade de corante adsorvido para cada granulometria utilizada foi  $85,18 \text{ mg.g}^{-1}$  (16 mesh - pH 1),  $52,31 \text{ mg.g}^{-1}$  (32 mesh - pH 0),  $92,92 \text{ mg.g}^{-1}$  (48 mesh - pH 0). O corante utilizado neste trabalho possui grupo sulfonato, possuindo caráter aniônico e, consequentemente carga superficial negativa. A maior remoção ocorreu em pH 0 a pH 2. Vale lembrar que o teor de amido varia com a granulometria, e é um fator determinante no processo de adsorção.

De acordo com a análise do PCZ (Figura 4), tem-se que em meio ácido ( $\text{pH} < 5$ ) a superfície do adsorvente foi carregada positivamente. Como a superfície do adsorvente possui cargas positivas em pH inferiores a 5, existe uma atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico, o que explica o fato da adsorção ser favorecida em pH inferior a 5. Na faixa de pH entre 5 e 9, verificou-se redução na capacidade de adsorção. KYZAS [12], em seu estudo com resíduo de café para remoção de corante reativo, obtiveram capacidade máxima de adsorção em pH 2 e remoção de 55%. Em valores de pH baixos, corantes aniônicos são facilmente adsorvidos, enquanto que corantes catiônicos mostram baixa adsorção em meio ácido.

A Figura 6 apresenta a capacidade de adsorção do corante (%), em diferentes condições de pH e granulometria.



**Figura 6:** Capacidade de adsorção (%) em diferentes condições de pH e granulometria. ( $C_0=50 \text{ ppm}$ ;  $m=0,4 \text{ g}$ ;  $180 \text{ rpm}$ ;  $24 \text{ horas de contato}$ ).

Analisando a Figura 6 percebe-se que a adsorção diminuiu com o aumento do pH. Essa variação é explicada em termos do seu PCZ (mostrado na Figura 4). Quando  $\text{pH} < \text{PCZ}$ , a carga da superfície líquida na superfície sólida do adsorvente é positiva, devido à adsorção do excesso de  $\text{H}^+$ , o que favorece adsorção de ânion. Em  $\text{pH} > \text{PCZ}$ , a carga na superfície do adsorvente é negativa, devido à dessorção de  $\text{H}^+$ , a adsorção deve competir com a repulsão. A remoção de corante na faixa de pH 7-12, pode ser devido ao efeito das interações químicas e eletrostáticas entre superfícies adsorventes e os grupos funcionais sulfonatos do corante azul reativo BF-5G. Outro fator importante é que, em meio alcalino, há uma menor capacidade de adsorção devido à competição de íons  $\text{OH}^-$  com ânions do corante [13].

O estudo da adsorção do corante Azul Reativo BF-5G, em função do tempo, foi realizado para o adsorvente com pH 2,0 e concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  para as diferentes granulometrias. Os modelos foram escolhidos com base nos coeficientes de regressão linear e comparados ao peso de Akaike. Os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Modelos Cinéticos aplicados à adsorção do corante em casca de mandioca in natura em diferentes granulometrias ( $C_0= 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 180 ppm;  $\text{pH}=2$ ).

<b>(a) 16 mesh</b>							
MODELO CINÉTICO	EQUAÇÃO	PARÂMETROS	CRITÉRIOS DE SELEÇÃO				
			$R^2$	$R^2_{aj}$	AIC	AICC	$W_i$
Pseudo-1ª ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e = 5,15$ $k_1 = 0,2305$	0,9754	0,9745	-77,3876	-76,9432	0,999
Pseudo-2ª ordem	$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + q_e \times k_2 \times t}$	$q_e = 4,95$ $k_2 = 14,99$	0,8769	0,8725	-29,1397	-28,6952	0,000
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\text{in}\alpha\beta + \text{Int})$	$\alpha = 8,582 \times 10^{-3}$ $\beta = 2,7733$	0,9568	0,9553	-60,5770	-60,1326	0,000
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{-k_{AV} t})^n$	$q_e = 5,18$ $k_{AV} = 0,5682$ $n = 0,3883$	0,9514	0,9478	-61,9412	-62,7179	0,001
<b>(b) 32 mesh</b>							
MODELO CINÉTICO	EQUAÇÃO	PARÂMETROS	CRITÉRIOS DE SELEÇÃO				
			$R^2$	$R^2_{aj}$	AIC	AICC	$W_i$
Pseudo-1ª ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e = 5,57$ $k_1 = 12$	0,9875	0,9870	-28,5942	-28,1497	0,000
Pseudo-2ª ordem	$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + q_e \times k_2 \times t}$	$q_e = 5,96$ $k_2 = 0,893$	0,9955	0,9953	-59,0795	-58,6350	0,152
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\text{in}\alpha\beta + \text{Int})$	$\alpha = 2,40$ $\beta = 9,948$	0,9923	0,9920	-42,9930	-42,54 6	0,000
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{-k_{AV} t})^n$	$q_e = 5,8405$ $k_{AV} = 0,4912$ $n = 0,49122$	0,9951	0,9951	-61,0941	-62,0766	0,848
<b>(c) 48 mesh</b>							
MODELO CINÉTICO	EQUAÇÃO	PARÂMETROS	CRITÉRIOS DE SELEÇÃO				
			$R^2$	$R^2_{aj}$	AIC	AICC	$W_i$
Pseudo-1ª ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e = 5,3953$ $k_1 = 0,69779$	0,9972	0,9971	-141,5390	-141,0945	0,000
Pseudo-2ª ordem	$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + q_e \times k_2 \times t}$	$q_e = 5,5319$ $k_2 = 0,9$	0,9983	0,9971	-156,8400	-156,3955	0,991
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\text{in}\alpha\beta + \text{Int})$	$\alpha = 2,54$ $\beta = 23,7101$	0,9973	0,9971	-143,0307	-142,5862	0,001
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{-k_{AV} t})^n$	$q_e = 5,3953$ $k_{AV} = 0,8353$ $n = 0,83534$	0,9972	0,9971	-145,0909	-146,7616	0,008

Analisando a Tabela 1, levando em consideração os valores do peso de Akaike ( $w_i$ ) e do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), tem-se que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que obteve melhor ajuste para granulometria 16 mesh. Já para granulometrias retidas na peneira de 32 mesh, o modelo que melhor se ajustou foi Avrami; esse modelo relaciona a fração de adsorção de acordo com o tempo de contato e está associado à mudança de ordens de adsorção. Para as granulometrias na peneira de 48 mesh, o modelo pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Como evidenciado nas análises de DRX e MEV, quantidades associadas de amido variaram na constituição do material adsorvente de acordo com a classificação granulométrica, modificando assim a cinética de adsorção. ISAH *et al.* [14], estudando como adsorvente a casca de coco na remoção de azul reativo 19, constataram que o modelo que melhor se ajustou foi o de



pseudo-segunda ordem. MALAKOOTIAN *et al.* [15], trabalhou com pó de semente de erva *Plantago Ovata Psyllium* na remoção do corante Laranja Reativo16, e o melhor modelo foi o de pseudo-segunda ordem.

O modelo pseudo-primeira ordem determina que a taxa adsorção seja proporcional ao número de sítios ativos na superfície do adsorvente, não existindo a formação de múltiplas camadas na superfície do material, sendo a adsorção de natureza química. No modelo pseudo-segunda ordem, a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos na superfície do adsorvente; a adsorção é de natureza química, envolvendo trocas de elétrons entre adsorvente e adsorvato, cobrindo toda faixa de tempo de adsorção. As substâncias quimissorvidas na superfície sólida dificilmente são removidas devido a forças mais fortes que estão relacionadas nessa reação [16].

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros obtidos do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, para adsorção do Azul Reativo BF-5G. O peso de Akaike corrigido foi usado para determinar qual modelo possui maior probabilidade de descrever adequadamente os dados experimentais.

**Tabela 2:** Parâmetros dos modelos para adsorção, variando temperatura e granulometria.

MODELOS	PARÂMETROS	TEMPERATURA (°C)								
		16 Mesh			32 Mesh			48 Mesh		
		38	48	58	38	48	58	38	48	58
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	93,7	100,3	107,4	91,6	100,3	107,4	91,6	100,3	107,4
	$K_L$ (L/mg)	4,0900	1,8410	4,1761	3,0427	3,1841	3,77	0,0427	0,1841	4,1761
	DPR	0,52	0,71	0,81	1,24	0,90	0,60	0,99	0,77	0,65
	$R^2$	0,9602	0,9647	0,5470	0,9152	0,9671	0,8225	0,9614	0,9720	0,9312
	$R^2_{\text{aj}}$	0,9536	0,9647	0,4716	0,9011	0,9616	0,7929	0,9550	0,9674	0,9198
	$\chi^2$	700,72	749,10	840,39	668,48	745,73	832,31	437,18	623,8	818,62
	AIC	-1,22	1,24	4,70	5,69	3,13	-0,04	3,92	1,89	0,59
	AICc	1,18	3,64	2,30	8,09	5,53	2,36	6,32	4,29	2,99
	wi	0,807	0,643	0,323	0,848	0,502	0,508	0,85	0,743	0,407
Freundlich	n	158,5	3,5	3,5	3,7	3,5	3,5	3,7	3,5	3,5
	$K_F$ (mg/L)	1,7577	24,7919	26,3473	19,2292	24,7919	26,3473	19,2292	24,7919	26,3473
	DPR	2,42	1,03	1,00	2,59	1,01	0,73	2,44	1,33	0,99
	$R^2$	0,8151	0,9558	0,4405	0,82	0,9628	0,7867	0,9051	0,9515	0,8957
	$R^2_{\text{aj}}$	0,7843	0,9484	0,3472	0,7929	0,9566	0,7511	0,8893	0,9434	0,8783
	$\chi^2$	46,41	622,95	726,35	441,3	607,14	711,25	427,42	586,19	682,51
	AIC	11,07	4,26	3,99	11,60	4,11	1,43	11,12	6,30	3,92
	AICc	13,47	6,66	6,39	14,00	6,51	3,83	13,52	8,70	6,32
	wi	0,002	0,142	0,139	0,044	0,307	0,244	0,023	0,082	0,077
	B	805,4	168,1	151,0	236,6	168,1	151,0	236,6	168,1	151,0
$K_T$ (L/g)	1,0000	3,7665	2,6148	8,2064	3,7665	2,6148	8,2064	3,7665	2,6148	
DPR	0,87	1,06	0,91	2,57	1,38	0,87	1,88	1,33	0,67	

Temkin	$R^2$	0,9338	0,9548	0,4918	0,8236	0,9492	0,7430	0,9268	0,9515	0,9299
	$R^2_{aj}$	0,9228	0,9472	0,4071	0,7942	0,9407	0,7002	0,9146	0,9434	0,9182
	$\chi^2$	79,22	657,49	763,33	469,50	641,32	748,78	460,63	616,32	720,77
	AIC	2,84	4,45	3,22	11,55	6,60	2,92	9,05	6,30	0,75
	AICc	5,24	6,85	5,62	13,95	9,00	5,32	11,45	8,70	3,15
	wi	0,106	0,129	0,204	0,045	0,089	0,116	0,066	0,082	0,376

Analisando os valores da Tabela 2 observou-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou a esse sistema; esse modelo assume que a adsorção ocorre em superfícies homogêneas, com um número fixo de sítios de adsorção idênticos; isso ocorreu para as três granulometrias e temperaturas usadas.

A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  (J/mol),  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  (kJ/mol),  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  (J/mol.K) para a adsorção do corante Azul Reativo BF-5G. Para a obtenção destes parâmetros, utilizaram-se os valores experimentais da constante k (constante de equilíbrio) obtidos através dos dados das isotermas de adsorção de Temkin K. Os valores negativos de  $\Delta G^{\circ}$  e de  $\Delta H^{\circ}$  indicaram um processo espontâneo e exotérmico.

**Tabela 3:** Parâmetros termodinâmicos para a adsorção.

T (°C)	T (K)	$K_{ads}$	$\Delta G^{\circ}$ (J/mol)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}$ (J/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (J/mol.K)
38	301,15	4,09	-3526,66	-3,53	-23894	-68,1
48	321,15	1,84	-1629,60	-1,63	-	-
58	331,15	1,80	-1618,28	-1,62	-23,9	-0,068

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo cinético mostrou que os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem descrevem que a taxa de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G foi proporcional ao número de sítios ativos na superfície do epicarpo da *Manihot Esculenta Crantz*, não existindo formação de múltiplas camadas, envolvendo trocas de elétrons entre adsorvente e adsorbato, e, portanto, formando ligações primárias entre adsorvente a adsorbato. Além disso, o fenômeno mostrou-se espontâneo e exotérmico, o que leva a concluir que a casca de mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*) é um potencial adsorvente para o corante Azul Reativo BF-5G, garantindo economia e praticidade no tratamento desse efluente.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao PPGCEM/UFERSA, pelo suporte a pesquisa.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] LALNUNHLIMI, S., KRISHNASWAMY, V., “Decolorization of azo dyes Direct Blue 151 and Direct Red 31 by moderately alkaliphilic bacterial consortium”, *Brazilian Journal of Microbiology*, v.47, pp. 39-46, 2016.
- [2] ALMEIDA, E.J.R., CORSO, C.R., “Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*”, *Chemosphere*, v.112, pp. 317-322, 2014.
- [3] FIORILLI, S., RIVOIRA, L., CALÌ, G., *et al.* “Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water”, *Applied Surface Science*, v.411, pp. 457-465, jul. 2017.
- [4] AGUILAR, D.L.G., “Using Coffee Pulp as Bioadsorbent for the Removal of Manganese (Mn (II)) from Synthetic Wastewater”, *Water*, v.12(9), pp.2500, 2020.
- [5] NDIAYE, B., BUSTOS, G., CALVAR, S., *et al.* “Selective Adsorption Capacity of Grape Marc Hydrogel for Adsorption of Binary Mixtures of Dyes”, *Water, Air and Soil Pollution*, v.231, Jan. 2020.

- [6] ABATE, G., CILINDRE, C., “Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent”, *Journal of Chemistry*, v.2020, 2020.
- [7] DANTAS FILHO, A.N., AROUCHA, E.M.M., LEITE, R.H.L., *et al.* “Evaluation of adsorptive potential of coconut mesocarp in the removal of reactive red dye 195 in aqueous effluents”, *Materia-Rio de Janeiro*, v.25, 2020.
- [8] ANDRADE-MAHECHA, M.M., TAPIA-BLÁCIDO, D., MENEGALLI, F.C., “Development and optimization of biodegradable films based on achira flour”, *Carbohydrate Polymers*, v.88, n. 2, p. 449-58, 2012.
- [9] KOSASIH, J., FEBRIANTO, J., SUNARSO, Y.H., *et al.* “Sequestering of Cu(II) from aqueous solution using cassava peel *Manihot esculenta*”, *Journal of Hazardous Materials*, v.180, pp. 366-374, 2010.
- [10] AFROZE, S., SEN, T.K., ANG, M., *et al.* “Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics thermodynamics and mechanism”, *Desalination and Water Treatment*, v.1, pp. 5858-5878, 2016.
- [11] NAJAFI, H., PAJOOTAN, E., EBRAHIMI, A., *et al.* “The potential application of tomato seeds as low-cost industrial waste in the adsorption of organic dye molecules from colored effluents”, *Desalination and Water Treatment*, v.1, pp. 1-11, 2015.
- [12] KYZAS, G.Z., LAZARIDIS, N.K., MITROPOULOS, A.C., “Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: equilibrium, reuse and thermodynamic approach”, *Chemical Engineering Journal*, v.189, pp. 148-159, 2012.
- [13] BABU, C.S., CHAKRAPANI, C.C. AND RAO, K.S., “Equilibrium and kinetic studies of reactive red 2 dye adsorption onto prepared activated carbons”, *Journal of Chem. Pharm.*, v.3, n.1, pp. 428-439, 2011.
- [14] ISAH, U.A, ABDULRAHEEM, G., SALISU, M.S., *et al.* “Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon”, *International Bio-deterioration & Biodegradation*, v.1, n.1, pp.1-9, 2015.
- [15] MALAKOOTIAN, M., MOHAMMAD, R.H., “Reactive orange 16 dye adsorption from aqueous solutions by psyllium seed powder as a low cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies”, *Applied Water Science*, v.8, n.1, pp. 212, 2018.
- [16] NGULUBE, T., GUMBO, J.R., MAITY, A., “An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review”, *Journal of Environmental Management*, v.191, pp.35-57, 2017.

#### ORCID

Simone Keily Costa Silva	<a href="https://orcid.org/0000-0003-1206-6915">https://orcid.org/0000-0003-1206-6915</a>
Andarair Gomes dos Santos	<a href="https://orcid.org/0000-0002-8565-2192">https://orcid.org/0000-0002-8565-2192</a>
Ricardo Henrique de Lima Leite	<a href="https://orcid.org/0000-0003-0802-6742">https://orcid.org/0000-0003-0802-6742</a>
Edna Maria Mendes Aroucha	<a href="https://orcid.org/0000-0003-1530-4114">https://orcid.org/0000-0003-1530-4114</a>
Francisco Klebson Gomes dos Santos	<a href="https://orcid.org/0000-0003-4542-6382">https://orcid.org/0000-0003-4542-6382</a>