

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**BRUNA MARTINS VICENTIN**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM FIBRAS  
NATURAIS DE BUCHA VEGETAL (*Luffa cylindrica*)**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2017**

BRUNA MARTINS VICENTIN

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM FIBRAS  
NATURAIS DE BUCHA VEGETAL (*Luffa cylindrica*)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Pato Branco, como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química.

Professor Orientador: Prof. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha.

PATO BRANCO

2017

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM FIBRAS NATURAIS DE BUCHA VEGETAL (*Luffa cylindrica*) foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora **Nº 6.1.2017-B** de 2017.

Fizeram parte da banca os professores.

Aline Sasso

Lilian Daiane Haupenthal

Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que de alguma forma estiveram presentes em minha vida e contribuíram positivamente.

Em especial, aos meus pais, Ana Maria e Telmo, que trabalharam muito para que esta etapa fosse concluída, proporcionando e incentivando meu estudo.

A fé que tenho em Deus pela força em todos os momentos.

Às minhas queridas irmãs, Aline e Amanda Vicentin, meus avós e meu amor.

À minha orientadora, Raquel, pela oportunidade de aprendizado, paciência, dicas e correções que me fizeram crescer tanto na vida acadêmica como pessoal.

Aos meus amigos, professores, supervisores, colegas de universidade pelo conhecimento e experiência compartilhada.

*“Nada na vida é para ser temido, apenas sim para ser entendido. ”*

*Marie Curie*

## RESUMO

VICENTIN, B. M. **Estudo da adsorção de corante têxtil em fibras naturais de bucha vegetal (*Luffa cylindrica*)**. 43p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

A indústria têxtil tem um elevado potencial para a contaminação, por se tratar do uso de produtos e corantes que se fixam tanto no processo de tingimento em roupas, como em suas águas residuais. Visando a redução destes corantes têxteis, utiliza-se o processo de adsorção, o qual possui uma boa eficiência com seu mecanismo de transferência de massa para o adsorvente. Fez-se o uso da bucha vegetal, com o objetivo de avaliar sua eficiência como um adsorvente na remoção do corante têxtil, por meio de solução sintética do Laranja Reativo (BF-GR) da empresa Texpal Química (Valinhos, SP). O adsorvente foi caracterizado por análise proximal, determinação de umidade, matéria volátil, cinzas, fibras, ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além dos estudos cinéticos, termodinâmicos e de equilíbrio de adsorção. Como resultados, a *Luffa cylindrica* mostrou ter 7,44% de umidade, 98,73% de matéria volátil, 1,27% em cinzas e 73% de sua estrutura em fibras. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  obtido foi de 6,42 e por meio das ampliações do MEV verificou-se entrelaçamento das fibras em sua superfície externa e interna. O modelo cinético aplicado para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem mostrou, por meio dos dados experimentais, os dados sendo ajustados para o modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de equilíbrio foram testadas para as isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir, em que Langmuir apresentou ser o apropriado para o ensaio. Para a termodinâmica foram selecionadas diferentes faixas de temperatura, que apresentaram valores positivos para o  $\Delta G$  representando um processo não espontâneo e valores positivos para o  $\Delta H$ , indicando uma reação endotérmica, concluindo ser um processo de adsorção química,  $\Delta S$  positivo indica um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido. A bucha vegetal *L. cylindrica*, demonstrou ser eficiente para o processo de adsorção do corante Laranja Reativo (BF-GR).

**Palavras-chave:** Adsorvente alternativo. Laranja reativo BF-GR. Potencial remoção.

## ABSTRACT

VICENTIN, B. M. **Study of the adsorption of textile dye in natural fibers of vegetable bush (*Luffa cylindrica*)**. 43p. Final Paper (Bachelor of Chemistry) – Federal University of Technology of Paraná. Pato Branco, 2017.

The textile industry has a high potential for contamination, because it is the use of products and dyes that are fixed both in the process of dyeing in clothes, as in its wastewater. Aiming to reduce these textile dyes, the adsorption process is used, which has a good efficiency with its mass transfer mechanism to the adsorbent. It was used the vegetal bush, with the purpose of evaluating its efficiency as an adsorbent in the removal of the textile dye, by means of synthetic solution of the Reactive Orange (BF-GR) of the company Texpal Química (Valinhos, SP). The adsorbent was characterized by proximal analysis, determination of moisture, volatile matter, ash, fibers, zero charge point (pH<sub>pcz</sub>) and scanning electron microscopy (SEM), besides the kinetic, thermodynamic and adsorption equilibrium studies. As a result, *Luffa cylindrica* showed to have 7.44% of moisture, 98.73% of volatile matter, 1.27% in ash and 73% of its structure in fibers. The obtained pH<sub>pcz</sub> was of 6,42 and through the extensions of the MEV it was verified interweaving of the fibers in its external and internal surface. The kinetic model applied for pseudo-first order and pseudo-second order showed, through the experimental data, the data being adjusted for the pseudo-second order model. The equilibrium isotherms were tested for the adsorption isotherms of Freundlich and Langmuir, where Langmuir was found to be suitable for the assay. For thermodynamics, different temperature ranges were selected, which presented positive values for the  $\Delta G$  representing a non-spontaneous process and positive values for the  $\Delta H$ , indicating an endothermic reaction, concluding that it is a chemical adsorption process,  $\Delta S$  positive indicates an increase in the randomness in the Solid-liquid interface. The *L. cylindrica* vegetal bush proved to be efficient for the adsorption process of the Reactive Orange dye (BF-GR).

**Keywords:** Alternative adsorbent. Orange reactive BF-GR. Potential removal.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Bucha vegetal ( <i>Luffa cylindrica</i> ) coletada no distrito de 10 de Maio, município de Toledo, PR. ....	27
Figura 2 – Gráfico do ponto de carga zero da <i>Luffa Cylindrica</i> . ....	33
Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV em a ampliações de 50x. Bucha vegetal: a) Parte externa b) Parte interna. ....	34
Figura 4 - Ensaio preliminar do corante laranja em bucha vegetal.....	35
Figura 5 - Resultados das remoções de corante nas soluções. ....	36
Figura 6 - Modelagem cinética do corante laranja a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. ....	37
Figura 7- Isotermas de adsorção do corante laranja em bucha vegetal.....	38



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da modelagem cinética de adsorção do corante laranja. ....	37
Tabela 2 - Valores para isoterms de equilíbrio. ....	39
Tabela 3 - Termodinâmica de adsorção. ....	39

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	13
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL .....	14
3.1.1 Processo Produtivo .....	14
3.1.2 Efluente Têxtil .....	15
3.2.1 Corantes Reativos .....	17
3.2.2 Impacto no Ambiente .....	17
3.3 ADSORÇÃO .....	18
3.3.1 Tipos de Adsorção .....	18
3.3.1.1 Adsorção Física .....	19
3.3.1.2 Adsorção Química .....	19
3.3.2 Equilíbrio de Adsorção .....	19
3.3.2.1 Isoterma de adsorção .....	20
3.3.3 Cinética de Adsorção .....	22
3.3.4 Termodinâmica de Adsorção .....	25
3.3.5 Materiais Adsorventes .....	26
3.4 BUCHA VEGETAL .....	27
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	29
4.2 MEIOS SINTÉTICOS .....	29
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	29
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	30
4.4.1 Modelagem Cinética de Adsorção .....	31
4.4.2 Isotermas de Adsorção .....	31
4.4.3 Parâmetros Termodinâmicos .....	31
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	32
5.1.1 Análise Proximal .....	32
5.1.2 Fibra Bruta .....	32
5.1.3 Ponto De Carga Zero (PH <sub>PCZ</sub> ) .....	32
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	35
5.2.1 Modelagem Cinética de Adsorção .....	36
5.2.2 Isotermas de Adsorção .....	38
5.2.3 Parâmetros Termodinâmicos .....	39
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	41
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	42

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o ser humano vem contribuindo cada vez mais para a poluição, contaminação e outras formas prejudiciais ao ambiente. O crescimento econômico fez com que a preocupação com a demanda industrial fosse maior que o cuidado com a natureza. Dessa forma, o mesmo vive-se as consequências de seus resíduos, seja no ar, terra e principalmente a água.

A água é umas das principais fontes de sobrevivência do planeta, atua diretamente nas atividades industriais, na agricultura, geração de energia elétrica. Assim como sua escassez prejudicaria o funcionamento dessas e demais atividades, a falta levaria ao fim da vida.

Efluentes podem possuir altas demandas de oxigênio, sólidos suspensos e coloração forte sendo considerados bastante complexos. Estes são problemas particulares da indústria têxtil que não consegue tratar eficientemente as águas residuais, principalmente na remoção de corantes, que geram uma coloração bastante acentuada (AKAR; AKAR; ÇABUK, 2009).

O Brasil está entre os dez principais mercados mundiais da indústria têxtil, sendo o segundo como fornecedor de índigo e o terceiro em produção de malha. No Paraná, o setor têxtil e de confecções é responsável por cerca de cinco mil indústrias no segmento, de acordo com números divulgados em 2013 pela Federação das Indústrias do Estado do Paraná (ABIT, 2013).

Observando a importância do contexto, busca-se amenizar o impacto ambiental e minimizar os contaminantes da água por meio de um processo no qual tivesse uma boa eficiência, com baixos custos, que dê a possibilidade de acessibilidade e disponibilidade.

O processo de adsorção tem sido muito empregado no tratamento de efluentes industriais contendo corantes, pois é um processo de alta eficácia e simples, uma vez que o corante é retirado da fase aquosa e transferido para uma fase sólida, ou seja, para o material adsorvente (CARDOSO, 2010).

Com essa aplicação, utilizam-se resíduos industriais ou agrícolas para serem fontes adsorventes alternativas, necessitando-se de algo abundante e de baixo custo.

Considerando a utilização da planta (*L. cylindrica*), como sendo uma bucha para esfoliação corporal, observou-se a eficiência por suas propriedades físicas

estáveis que contém fibras, lignina e polissacarídeos, sendo renovável, não poluente, de fácil produção e de baixo custo, além de conter alto grau de porosidade (SOUSA NETO, 2016).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo, avaliar o potencial tecnológico da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) no processo de adsorção do corante têxtil Laranja Reativo (BF-GR) por meio de uma solução sintética.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o potencial de adsorção do corante têxtil (Laranja reativo) em solução sintética utilizando a bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) como adsorvente alternativo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o adsorvente em relação aos parâmetros proximais, texturais e morfológicos;
- Estudar o equilíbrio cinético, modelando as curvas experimentais em equações matemáticas;
- Determinar as isotermas de adsorção;
- Modelar matematicamente as isotermas em equações de Langmuir e Freundlich;
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos de adsorção.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Compreende-se por têxtil a definição de tecido e os processos envolvidos na tecelagem. Ao longo do tempo, incorporou-se ao termo também seus processos, filamentos ou fibras usadas na preparação de tecido, malhas, tufados e não tecidos; fios de fibras naturais ou produzidas pelo homem; tecidos e outros produtos produzidos a partir de fibras e fios; e, vestuários e derivados fabricados por flexibilidade e maleabilidade de tecidos originais. Com essas amplas definições pode-se generalizar todos os produtos da indústria têxtil com estrutura intermediária ou produtos finais (NEEDLES, 1986).

O Brasil produz desde fibras até as confecções, sendo uma das cadeias têxteis mais completas do ocidente. Emprega cerca de 1,5 milhão de empregados diretos e 8 milhões ao incluir os indiretos, reunindo 32 mil empresas representando 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da indústria de transformação (ABIT, 2016).

A indústria têxtil é de extrema importância para a economia, ela movimentou um faturamento na cadeia têxtil e de confecção de cerca de US\$ 53,6 bilhões em 2014. De acordo com a ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção) (2016), o Brasil ocupa a quinta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quarta posição com o maior parque produtivo de confecção do mundo.

##### 3.1.1 Processo Produtivo

O processo têxtil é dividido em etapas, as quais apresentam a divisão da SINDITÊXTIL (Sindicato Das Indústrias Têxteis Do Estado De São Paulo) estabelecidas em 2009, como (BASTIAN; ROCCO, 2009):

- Fiação: obtenção do fio a partir de fibras têxteis que tendem a ser enviadas para o beneficiamento ou diretamente para tecelagens e malharias;

- Beneficiamento: preparação do fio para o uso final, envolvendo algum tratamento especial;
- Tecelagem e/ou Malharia: elaboração do tecido a partir dos fios têxteis;
- Enobrecimento: preparação, tingimento, estamparia e acabamento.
- Confecções: Aplicação de tecnologia para os produtos.

Estes processos e subprocessos tendem a ser atualizados, com tecnologia de ponta, respeitando as leis ambientais e mantendo seu investimento em profissionais capacitados (BASTIAN; ROCCO, 2009).

### 3.1.2 Efluente Têxtil

O aumento da produção industrial gera uma grande quantidade de efluentes, que na maioria das vezes acaba contaminando o meio ambiente. Vêm-se implementando normas e leis ambientais cada vez mais restritas às indústrias, de forma que, sigam as leis e respeitem os aspectos ambientais.

Cada aspecto está relacionado a um impacto ambiental que se define por qualquer alteração biológica e/ou físico química, de forma com que a matéria ou energia gerada seja de caráter humano (BASTIAN; ROCCO, 2009).

Esses corantes além de causar impacto visual, turvam a água reduzindo a penetração solar, assim reduzindo a fotossíntese e as concentrações de oxigênio na água, sendo extremamente prejudicial aos seres vivos aquáticos (MARÍN, 2015).

Tais fatos induzem indústrias para o tratamento e reutilização de água, como métodos alternativos para o tratamento desses efluentes, os quais minimizariam esse impacto com o ambiente e diminuiriam o grande problema da contaminação da água.

## 3.2 CORANTES

Os corantes são descritos pela afinidade para/com as fibras a serem efetivamente aplicados. São fisicamente ligados por uma ou mais forças, incluindo

ligações de hidrogênio, forças iônicas, van der Waals, e em alguns casos por ligação covalente. Podem ser classificados de diversas maneiras tal como a cor, nome comercial, constituição química e base de aplicação (NEEDLES, 1986).

Segundo Bastian e Rocco (2009), a classificação segue um padrão adotado pelo *Colour Index*, publicado pela *The Society of Dyers and Colourists*, em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists*:

- Corantes à tina (*VAT DYES*): Possuem como característica química grupo cetônico (C=O) e insolubilidade em água. A solubilização se dá por meio de uma redução em solução alcalina e o produto obtido é nomeado como leuco. Assim, o grupo cetônico se reduz a (C=OH) que se torna solúvel em água permitindo a afinidade química com a fibra de celulose. O corante Índigo também se encaixa na classificação, sendo um indigoide.
- Corantes dispersos ou plastosolúveis: Também insolúveis em água, e mantendo um caráter iônico, possuem afinidade com fibras hidrofóbicas. Geralmente usados em poliéster, acetato, acrílicas e poliamidas.
- Corantes diretos: Direcionados para o tingimento de algodão. Possuem grande afinidade com a celulose, pois possuem um banho neutro ou alcalino. São aplicados com o controle de ebulição, permitindo manejos apropriados para adição de cloreto ou sulfato de sódio.
- Corantes reativos: Caracterizados por possuírem um grupo reativo sendo a parte química do corante que age com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose, também um cromóforo, no qual é o responsável pela cor do produto e principalmente por serem solúveis em água.
- Corantes ácidos: Aplicados em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e acrílicas modificadas. Solúveis em água e de caráter aniônico, não possuem afinidade com fibras celulósicas. Possuem várias propriedades em relação ao tipo de tingimento, como, apresentarem diversidade na coloração, estabilidade durante o processo, sendo alguns metalizados e indispensáveis para um tingimento diferencial.
- Corantes catiônicos (básicos modificados): Solúveis em água, produzindo soluções com cores vivas, algumas fluorescentes, possuem boa solidez, devido ao grupo amino (NH<sub>2</sub>) presente. Aplicado em fibras acrílicas e em alguns casos de lã, seda e acetato de celulose.



- Corantes ao enxofre (sulfurosos): São compostos com pontes dissulfídicas (-S-S-), insolúveis em água, com boa solidez, porém não resistentes ao cloro. Possuem um caráter semelhante aos corantes de tina, tendo que ser reduzidos para solubilidade.
- Corantes naturais: Com pouco ou nenhum processamento químico, provém de substâncias animais ou vegetais. O tingimento se dá pela liberação de íons metálicos durante a lavagem, livrando, assim as cores das fibras.

### 3.2.1 Corantes Reativos

Com alta estabilidade durante a lavagem, os corantes reativos são amplamente utilizados no processo de tingimento. Ele forma uma ou mais ligações covalentes com a fibra, assim, o processo de tingimento dá-se pelos grupos hidroxilas das fibras com o grupo reativo do corante, em condições de pH alcalino e em aquecimento. Este grupo apresenta uma grande solubilidade em água e estruturas químicas simples, porém, suas propriedades de tingimento são altamente resistentes a tratamentos convencionais (GOMES, 2009).

O corante utilizado no trabalho, Laranja reativo BF-GR, não possui ainda sua estrutura no catálogo *Colour Index*, porém devido a sua nomenclatura BF-GR possuem compostos vinil sulfona e grupos de ligação mono-clorotriaina que definem estabilidade nos parâmetros de temperatura e pH (ORGANICDYE, 2017).

### 3.2.2 Impacto no Ambiente

Os contaminantes geralmente não são eliminados totalmente em um só processo, necessitando de vários procedimentos no tratamento de efluente. Ao atingir e contaminar a água, ele interfere na atividade fotossintética, por meio de reações capturam o oxigênio da água desestabilizando a vida dos seres aquáticos. Tais

compostos podem ficar por anos no ambiente tornando ecossistemas extremamente vulneráveis (MARÍN, 2015).

Existem três etapas para o tratamento dos efluentes têxteis: O tratamento primário, que consiste em remoção dos sólidos em suspensão, o secundário que utiliza microrganismos, o terciário que faz o uso de eletrodialise (processos oxidativos avançados) e a adsorção (MARÍN, 2015).

A adsorção é considerada uma alternativa altamente eficaz, no qual há uma interação dos contaminantes com o material adsorvente, reduzindo ou retirando a cor do efluente. Um adsorvente comum é o carvão ativado, que apresenta efetivos resultados na remoção do corante, porém seu alto custo elevou a procura de outros tipos de adsorventes. Muitas pesquisas mostram os bons resultados de adsorventes alternativos que provêm de resíduos industriais e/ou biológicos e que atendem ao requisito de baixo valor, possibilitando aplicação nas indústrias (MARÍN, 2015).

### 3.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção baseia-se na transferência de massa, na qual estuda a aptidão de alguns componentes em se concentrarem na superfície de outras substâncias, possibilitando assim a separação. Quando adsorvidos, permanecem na parte externa, e quanto maior for a área de contato, mais vantajosa será essa adsorção. O que se acumula no material geralmente é denominado adsorbato ou adsorbato e a superfície onde foi acumulado é denominado adsorvente ou adsorbente (DO NASCIMENTO et al., 2014).

#### 3.3.1 Tipos de Adsorção

O modo como as moléculas se ligam às superfícies classificam o tipo de adsorção, isto é, elas têm duas maneiras de se comportar. Visto isso, são classificadas por suas ligações químicas ou interações de Van de Waals, assim denominadas como adsorção física e química (ATKINS; DE PAULA, 2012).

### 3.3.1.1 Adsorção Física

Conhecida também como fisissorção, ocorre em toda a superfície do adsorvente, é rápida e reversível decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas, que pode ser atribuída às forças de Van de Waals. Pode ocorrer quando forças intermoleculares na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido, não ocorrendo assim, quebra de ligações e alteração na natureza química do adsorvato (DO NASCIMENTO et al., 2014)

A maioria dos processos de separação depende de adsorção física ao invés de adsorção química, pois nela pode haver a possibilidade de várias camadas de moléculas serem adsorvidas (MARÍN, 2015).

### 3.3.1.2 Adsorção Química

Envolve troca ou partilha de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, acontecendo uma reação química, resultando em uma nova ligação química que se caracteriza por ser bem mais forte que na fisissorção. Dessa forma, esse processo é lento e irreversível, pois nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato (MARÍN, 2015).

### 3.3.2 Equilíbrio de Adsorção

Quando uma quantidade de adsorvente entra em contato com algum adsorvato, a adsorção ocorre fazendo as moléculas tenderem a migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração do líquido permaneça constante, sendo nesta etapa o estado de equilíbrio onde a capacidade de adsorção poderá ser

determinada. Essas concentrações de equilíbrio são uma função da temperatura, assim, essa relação é conhecida como isoterma de adsorção (MARÍN, 2015).

### 3.3.2.1 Isotherma de adsorção

O processo de obtenção da isoterma é a relação da massa do adsorvente em um determinado volume de várias soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Quando é atingido o equilíbrio, tem-se a concentração final do soluto (na solução em equilíbrio) e a capacidade de adsorção do adsorvente (por unidade de massa) (DO NASCIMENTO et al., 2014).

#### 3.3.2.1.1 Isotherma de Freundlich

Freundlich propôs uma relação entre o material adsorvido e a concentração do material na solução, ou seja, representou por unidade de área ou massa com a pressão ou concentração. Esse modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, superfície heterogêneas e adsorção em multicamadas (DO NASCIMENTO et al., 2014):

$$y = kP^{1/n} \quad (1)$$

Em que:

$y$ : é o volume de gás adsorvido por unidade de área ou de massa de adsorvente.

$p$ : é a pressão em equilíbrio.

$k$  e  $n$ : São constantes empíricas que dependem da natureza dos sólidos e gás e da temperatura.

Pode-se verificar a equação, aplicando-se o logaritmo:

$$\log_{10} y = \log_{10} k + \frac{1}{n} \log_{10} P \quad (2)$$

Ao plotar o gráfico de  $\log_{10} y$  versus o  $\log_{10} P$  pode se obter um modelo linear cujo coeficiente angular é  $\frac{1}{n}$  e o coeficiente linear é  $\log_{10} k$  (MARÍN, 2015).

### 3.3.2.1.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais usuais para representar o processo de adsorção. Tal modelo apresenta os seguintes pressupostos: O primeiro é a afirmação que existe um número definido de sítios, o segundo diz que os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem entre si, o terceiro compreende que a adsorção ocorre em uma monocamada e o último pressuposto caracteriza-se por cada sítio poder ter apenas uma molécula adsorvida (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Considerando:

$$\theta = \text{Fração coberta da superfície} \\ \text{total das moléculas adsorvidas em qualquer instante}$$

$$(1 - \theta) = \text{Fração da superfície disponível para a adsorção}$$

A velocidade com que as moléculas se chocam é proporcional à pressão do gás, então está determinada pela pressão e a fração da superfície sem cobrir. Considerando a velocidade de condensação e seguindo a teoria cinética dos gases, tem-se:

$$V_{cond} = k_1(1 - \theta)P \quad (3)$$

E a velocidade de evaporação

$$V_{ev} = k_2\theta \quad (4)$$

Para o equilíbrio da adsorção as duas equações acima são igualadas:

$$k_1(1 - \theta)P = k_2\theta \quad (5)$$

Obtendo-se assim a isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{kP}{1 + kP} \quad (6)$$

Considera-se o volume do gás adsorvido proporcional a  $\theta$ , em:

$$V = b\theta \quad (7)$$

Assumindo a seguinte forma:

$$V = \frac{bkP}{1 + kP} \quad (8)$$

A validade da equação de Langmuir verifica-se ao tomar os recíprocos, resultando em:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bk} * \frac{1}{P} \quad (9)$$

Onde:

$b$  e  $k$  : constantes que plotadas no gráfico de  $\frac{1}{V}$  versus  $\frac{1}{P}$  tem-se um modelo linear onde o coeficiente angular é  $\frac{1}{bk}$  e o coeficiente linear é  $\frac{1}{b}$  (MARÍN, 2015).

### 3.3.3 Cinética de Adsorção

O desenvolvimento de modelos cinéticos tem sido estudado para determinar a eficácia de adsorção e testar os dados experimentais. As informações obtidas permitem a determinação da velocidade, que depende da relação adsorvato/adsorvente, no qual o efeito da temperatura está diretamente influenciando.

O importante em entender a cinética de adsorção e seus modelos cinéticos é poder descrever as interações do tempo necessárias para remover certos tipos de contaminantes, verificar a quantidade adsorvida e observar as características do adsorvato (HO e MCKAY, 1999).

Diversos processos são conduzidos pela cinética de adsorção, dentre esses modelos cinéticos lineares estão os de transferência de massa externa, difusão de poro e difusão de superfície. Entretanto, os que são mais frequentemente utilizados são os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (DO NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.3.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Utilizada em processos de adsorção sólido/líquido, uma análise mais simplificada da cinética de adsorção foi proposta pela equação de Lagergren, em 1898, de pseudo-primeira ordem, em verificar a capacidade de adsorção de um sólido (HO E MACKAY, 1999). Dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t) \quad (10)$$

$k$ : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

A equação foi integrada com as condições de contorno  $q_t = 0$ ,  $t = 0$ ; quando  $q_t = q_t$ ,  $t = t$ , obtendo:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (11)$$

Assim, o valor de  $k$  poderá ser determinado plotando-se um gráfico de  $\ln (q_e - q_t)$  versus  $t$ .

### 3.3.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Segundo Ho e McKay (1999), a equação que define o modelo de pseudo-segunda ordem é:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Onde:

$k$ : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).

Integrando a equação para as condições de contorno:  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , obtém-se:

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e^2} + kt \quad (13)$$

Linearizando a equação, tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

A cinética de pseudo-segunda ordem poderá ser aplicada por meio da inclinação da curva apresentada no gráfico  $(t/q_t)$  versus  $t$ .

O modelo cinético se torna aplicável quando em sua plotagem, seu coeficiente linear fica em torno de 1.



### 3.3.4 Termodinâmica de Adsorção

A termodinâmica estuda as variações energéticas e as transformações físicas, caracterizando o estado de movimento, tendo assim, uma ampla aplicação na adsorção (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Na termodinâmica da adsorção há uma distribuição entre o adsorvato e adsorvente envolvendo um equilíbrio de fases. Panoramas distintos são considerados no equilíbrio de adsorção, como a consideração do adsorvente/adsorvato possuir uma única fase, tendo propriedades de uma solução. Já o outro, consiste dessa interação não depender da temperatura e pressão e da concentração das moléculas adsorvidas, sendo o adsorvente considerado inerte (MARÍN, 2015).

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), é uma grandeza termodinâmica que pode ser definida como a diferença entre variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e a temperatura ( $T$ ) vezes a variação de entropia ( $\Delta S$ ) em uma reação. A espontaneidade pode ser empregada com o seguinte critério: ( $\Delta G < 0$ ) sendo um sistema espontâneo e ( $\Delta G > 0$ ) considera-se um sistema não espontâneo, não podendo prever o tempo necessário para cada reação ocorrer. Em geral, na adsorção, as forças atrativas agem de modo com que haja um recobrimento da superfície, assim liberando energia (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Segundo, Mahmoodi et al. (2011), a dependência da temperatura dos parâmetros cinéticos do processo de adsorção pode ser calculada por:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

Tendo as alterações na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) para o processo de adsorção, obtém-se:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (16)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (17)$$

Considerando:

- $K$  a constante de velocidade do processo de adsorção  
 $A$  a constante de Arrhenius  
 $T$  a temperatura da solução (K)  
 $E_a$  a energia de ativação (kJ mol<sup>-1</sup>)  
 $R$  a constante dos gases ideais (0,0083kJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)  
 $K_c$  a constante de equilíbrio expressa como a razão da concentração do adsorvido  $C_a$  pela concentração de solução residual  $C_e$

Assim, a variação da energia de Gibbs, na adsorção, pode ser expressa como:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (18)$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} + T \Delta S_{ads} \quad (19)$$

Onde:

$\Delta H_{ads}$  a variações líquidas na entalpia.

$\Delta S_{ads}$  a entropia do processo de adsorção.

### 3.3.5 Materiais Adsorventes

Sendo a adsorção um processo de transferência de massas, verifica-se nesse contexto a habilidade de certos materiais sólidos em se concentrar na superfície de determinadas substâncias para a verificação de separação desses componentes (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Plantas, frutos, carvão ativado, zeolitas, argilas entre outros são frequentemente usados para remoção de contaminantes da água. Assim, seguem estudos com diversos materiais que apresentam características porosas e que tem essa tendência para adsorver com fins alternativos.

### 3.4 BUCHA VEGETAL

Segundo Barroso et al. (2014), são denominadas ao gênero *Luffa* sete espécies das quais *L. aegyptica*, também conhecida como *L. cylindrica* faz parte (Figura 1). É uma trepadeira originada da Ásia e introduzida no Brasil pelos portugueses, bastante conhecida e utilizada no mundo inteiro, pois se adapta bem a diversos solos e clima.



**Figura 1 - Bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) coletada no distrito de 10 de Maio, município de Toledo, PR.**

**Fonte: Autor.**

Está cada vez mais frequente o uso das esponjas do gênero *Luffa* por causa da sua ampla aplicação na indústria, medicina e indústria alimentícia.

No comércio ela vem substituindo os outros tipos de buchas convencionais por ser biodegradável e não ser derivado de petróleo, o que gera um custo benefício em relação ao seu valor. Outra possível utilização é como biocatalisador na fabricação de biodiesel. Na medicina, é popular por conter as dores do reumatismo e seus frutos secos indicados para rinite e sinusite. Possuem ainda características laxativas, expectorantes tônicos, úteis no tratamento de sífilis, febre, tumores e bronquite, além de suas folhas reduzirem a dor de cabeça (BARROSO et al., 2014).

Em meio a tantas utilizações da esponja *Luffa*, vem sendo estudada sua propriedade como um adsorvente alternativo. Por apresentar alto grau de porosidade, celulose, alto volume específico, biodegradabilidade, ser uma fonte renovável atóxica e principalmente por ter um baixo custo, este material será utilizado neste estudo, para testes de adsorção de corantes reativos residuais em água.

Alguns estudos mostram a eficiência da bucha vegetal como adsorvente alternativo para remoção de metais pesados como no desenvolvimento de extração de cromo presente na dissertação de Sousa Neto (2016) ou de cádmio no estudo de Lindino et al. (2014). Outros utilizam, como neste trabalho, a remoção de outros corantes como Antunes et al. (2016) e Junior et al. (2007).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) foram coletadas no distrito de 10 de Maio, município de Toledo - PR. As mesmas foram manualmente cortadas e trituradas em liquidificador.

### 4.2 MEIOS SINTÉTICOS

O corante utilizado neste estudo foi o Laranja Reativo (BF-GR), nome comercial fornecido pela indústria têxtil Texpal.

O efluente sintético para o corante têxtil foi preparado pela dissolução em água destilada a partir de uma solução estoque de 100 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A caracterização do adsorvente foi realizada por análises físico-químicas incluindo análise proximal, determinação de umidade, matéria volátil e cinzas conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Determinou-se a quantidade de fibra bruta pelo método Henneberg e Stohmann conforme Silva e Queiroz (2012), com o auxílio de aparelho digestor (Modelo: *Tecnal* TE-149).

O pH<sub>pzc</sub> (ponto de carga zero) foi determinado pela metodologia apresentada por Noh e Schwarz (1990), método conhecido como titulação de massas. E os grupos ácidos e básicos da bucha vegetal foram avaliados pelo método de Boehm (2002).

Obtiveram-se as características morfológicas da superfície por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (Modelo: *Hitachi* TM3000).

#### 4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e seus valores foram estabelecidos previamente afim de avaliar a adsorção nestes parâmetros.

Os ensaios para avaliação do processo de adsorção foram conduzidos em frascos de Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL da solução com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> de corante e 0,5 g de adsorvente, sob agitação constante (150 rpm) em Incubadora de Bancada com temperatura de 28 °C em 24 horas. O pH das soluções permaneceu ajustado a 3,0 pela adição de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> por se tratar de um corante de caráter aniônico.

A quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção do corante pela bucha vegetal foram determinadas, após filtração, pela diferença entre a concentração inicial do corante e a concentração do corante em equilíbrio no sobrenadante, determinado por leituras de varredura espectroscópicas UV-visível (Modelo: *Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer*).

Para o cálculo da capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do corante serão utilizadas as equações:

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (20)$$

$$\%Rem = (C_i - C_e) \frac{100}{C_i} \quad (21)$$

Onde:

$Q_e$	Quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (mg g <sup>-1</sup> )
$C_i$	Concentração inicial do corante (mg L <sup>-1</sup> )
$C_e$	Concentração de equilíbrio do corante (mg L <sup>-1</sup> )
$V$	Volume da solução de corante usada (L)
$W$	Massa de adsorvente (g)

#### 4.4.1 Modelagem Cinética de Adsorção

Realizaram-se os ensaios cinéticos em frascos de Erlenmeyers com 250 mL de capacidade com um volume de corante de 50 mL e massa de adsorvente de 0,5 g, foram preparadas soluções padrões de três concentrações iniciais (25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>) e avaliou-se a adsorção dos corantes por um período de 180 minutos. Alíquotas de 5 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, para análise da concentração da solução corante remanescente.

A cinética dos processos de adsorção do corante foi modelada utilizando equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

#### 4.4.2 Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção do corante para bucha vegetal foram utilizadas diferentes concentrações iniciais (25, 50, 75 e 100 mg), com volume de 50 mL e massa constante de adsorvente de 0,5 g, sob agitação a 150 rpm. Nos dados experimentais da adsorção foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

#### 4.4.3 Parâmetros Termodinâmicos

Estudaram-se diferentes faixas de temperaturas 40, 45 e 50°C para o corante, e utilizaram-se diferentes concentrações iniciais (25 a 100 mg L<sup>-1</sup>), com volume de 50 mL e massa constante de adsorvente de 0,5 g, sob agitação a 150 rpm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

#### 5.1.1 Análise Proximal

Obteve-se, por meio da análise proximal,  $7,44 \pm 0,23\%$  de umidade, indicando um acúmulo de água em sua estrutura. A matéria orgânica presente na amostra de bucha vegetal indicou o valor de  $98,88 \pm 0,22\%$  e após sua degradação obteve-se  $1,27 \pm 0,22\%$  em cinzas (resíduo mineral). Caracterização de compatível análise por Tanobe et al. (2002), onde se obteve 7,79% em umidade e divergência com as cinzas, em que mostrou-se aproximadamente três vezes mais alta (0,39%).

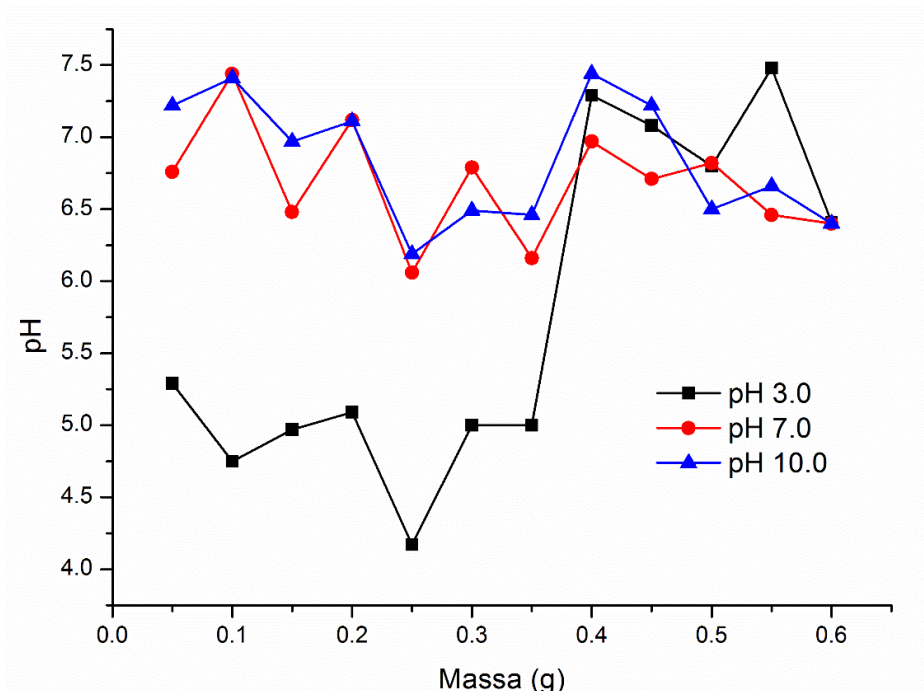
#### 5.1.2 Fibra Bruta

A análise permitiu mostrar que 73% da bucha vegetal é composta por fibra bruta, mostrando a alta porção de carboidratos resistentes a digestão sucessiva ácidas e básicas.

#### 5.1.3 Ponto De Carga Zero (PH<sub>PCZ</sub>)

Determinado por meio de diferentes massas em função do pH, o ponto de carga zero aponta onde a carga total da superfície é nula, ou seja, onde os três pontos se encontram, como mostra a Figura 2.





**Figura 2 – Gráfico do ponto de carga zero da *Luffa cylindrica*.**

**Fonte: Autor.**

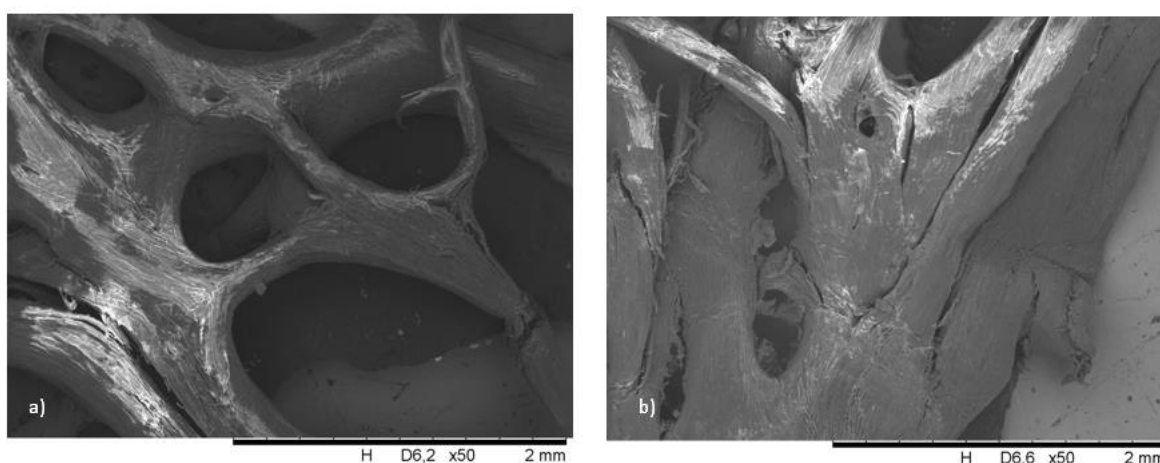
O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  obtido foi 6,42, demonstrando que, para a bucha vegetal, as cargas presentes neste ponto são iguais à zero, isto é, localiza-se no ponto isoelétrico que corresponde a igualdade de cargas positivas e negativas, demonstrando neutralização intramolecular.

A variação de tal ponto, pode caracterizar a superfície do adsorvente de acordo com o valor do seu pH, podendo estar parcialmente positivas ou negativas. Assim, para a bucha vegetal, os pontos inferiores ao pH 6,42 demonstram que há um favorecimento da adsorção por domínios aniônicos sendo carregada positivamente. Já o pH que está acima de 6,42 estará carregado de cargas negativas, prevalecendo a adsorção por substâncias catiônicas.

De acordo com o estudo de Antunes et al. (2016), o valor do ponto isoelétrico obtido experimentalmente nos dois estudos apresenta similaridade de resultados (pH 6,0 e pH 6,42).

#### 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio das ampliações da microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) observa-se entrelaçamento das fibras, com sítios disponíveis tanto longitudinais como paralelos na mesma ampliação, demonstrando a irregularidade das fibras em sua superfície externa e interna.



**Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV em a ampliações de 50x. Bucha vegetal: a)Parte externa b) Parte interna.**

**Fonte: Autor.**

Fibras, pela morfologia, são compostos de células individuais formadas por feixe, nominado de elementares, que são unidas pela lignina e polioses formando filamentos sucessivos na maioria de seu comprimento, promovendo uma rigidez (MARTIN et al., 2009).

Visualizando a superfície irregular e considerando tanto a parte externa como a parte interna da bucha vegetal, nota-se que a porosidade existente em seu segmento pode ser considerada como poros abertos na Figura 3-a e fechados na Figura 3-b, proporcionando uma variedade de cavidades tanto aprofundadas como segmentadas.

Considerando que a adsorção é um fenômeno de superfície, parâmetros como área superficial, volume e diâmetro dos poros permitem uma boa capacidade para esse método, o qual pode ser observado para este adsorvente.

## 5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para observar a capacidade de adsorção do corante laranja, realizou-se um teste preliminar, no qual foi possível verificar a potencialidade do adsorvente. A concentração do corante foi determinada por curva de calibração construída em comprimento de onda de 296 nm.

Em 24 horas de agitação, em uma temperatura de 28 °C obteve-se a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente de 0,0216 mg g<sup>-1</sup> (Figura 4), representando uma taxa de remoção de 27,55%.



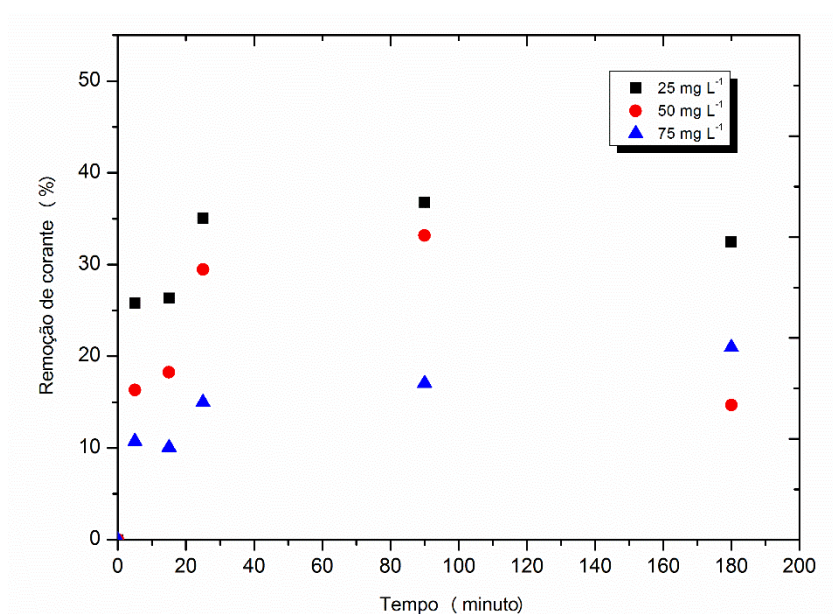
Figura 4 - Ensaio preliminar do corante laranja reativo BF-GR em bucha vegetal (*L. cylindrica*).

Fonte: Autor.

### 5.2.1 Modelagem Cinética de Adsorção

O tempo de equilíbrio definido para o processo de adsorção do corante apresentado demonstra que a porcentagem de remoção tem um aumento baixo observando uma etapa rápida (Figura 5).

O equilíbrio foi estabelecido no tempo de 30 minutos para as três concentrações (25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>) representando uma porcentagem de 35,44%, 21,85% e 16,53% respectivamente.



**Figura 5 – Cinética de adsorção do corante Laranja Reativo BF-GR em *L. cylindrica*.**

**Fonte: Autor.**

Uma adsorção rápida torna as moléculas fisicamente presas ao adsorvente, que geralmente são de longo alcance, mas são fracas, sendo consideradas exotérmicas e reversíveis. Essa interação intermolecular origina-se pela atração dos dipolos permanentes induzidos sem alterações nos orbitais atômicos ou moleculares, conhecida como adsorção de Van der Waals (ANDIA, 2009).

Assim, com a cinética, o objetivo principal foi verificar seu comportamento com o tempo em que houve uma máxima adsorção do corante, demonstrado pelos modelos cinéticos apresentados na metodologia, sendo ajustados matematicamente em pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Figura 6), bem como seus parâmetros (Tabela 1).

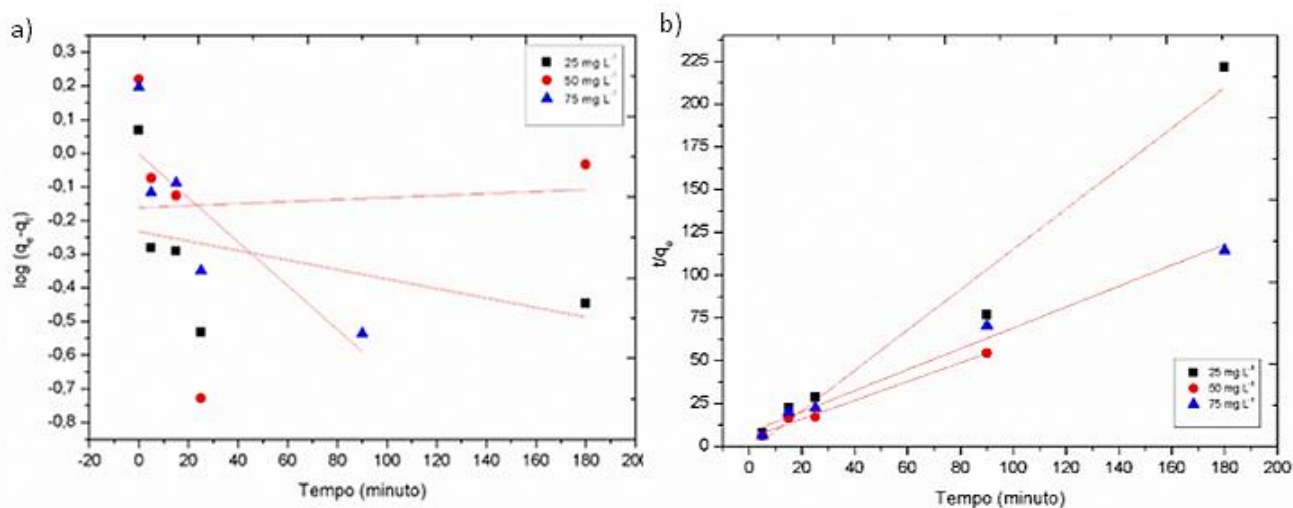


Figura 6 - Modelagem cinética do corante laranja em *Luffa cylindrica*. a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.

Fonte: Autor.

Tabela 1 – Parâmetros das cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante laranja reativo BF-GR utilizando como adsorvente bucha vegetal.

	25 mg L <sup>-1</sup>	50 mg L <sup>-1</sup>	75 mg L <sup>-1</sup>		25 mg L <sup>-1</sup>	50 mg L <sup>-1</sup>	75 mg L <sup>-1</sup>
	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem		
$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,997	1,148	1,965	$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,997	1,148	1,965
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,585	0,688	0,993	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,848	1,825	1,639
K (min <sup>-1</sup> )	0,003	-0,003	0,014	K (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,261	0,670	0,327
R <sup>2</sup>	0,219	0,004	0,732	R <sup>2</sup>	0,969	0,988	0,987

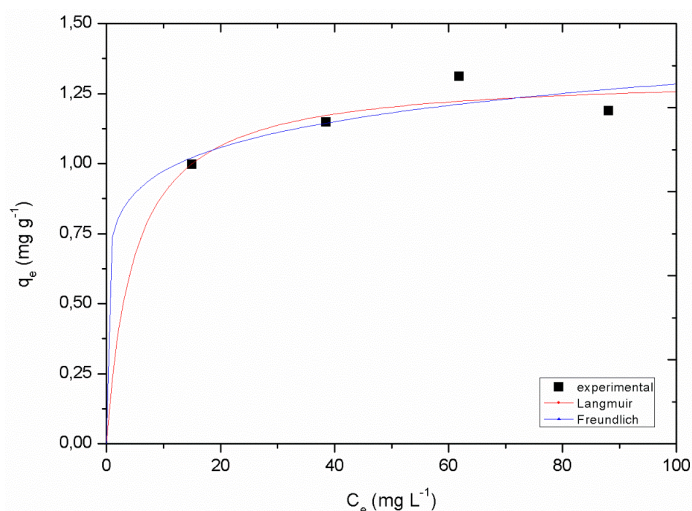
Obtidos os resultados de cada modelagem (Tabela 1), nota-se uma diferença significativa, onde o modelo de pseudo-segunda ordem correspondeu ao ideal para o adsorvente escolhido com respostas expressivas demonstradas em seu coeficiente de correlação, destacando-se com seus valores de 0,969, 0,988 e 0,987 para 25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Observa-se uma proximidade maior da quantidade adsorvida experimentalmente ( $q_{exp}$ ) com o  $q_e$  obtido no modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que houve uma melhor adequação deste modelo aos dados obtidos, tornando-o o melhor o ajuste (NASCIMENTO, 2014).

Fundamentando a sorção química presente, pelo modelo de pseudo-segunda ordem, pode-se comparar o resultado como compatível aos estudos de Sousa Neto (2016) e Júnior et al (2007), com seus respectivos coeficientes de correlação de 0,999 e 0,999 com o mesmo adsorvente (*Luffa cylindrica*).

### 5.2.2 Isotermas de Adsorção

Expondo a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente com concentração na fase líquida com uma temperatura estabelecida, as isotermas se modelam, representado pela Figura 7 e Tabela 2 (DO NASCIMENTO et al., 2014).



**Figura 7- Isotermas de adsorção do corante laranja reativo BF-GR em bucha vegetal (*L. cylindrica*).**

**Fonte: Autor.**

Tabela 2 - Valores para isotermas de equilíbrio.

Langmuir	Parâmetros	Freundlich	Parâmetros
$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,317	k (mg g <sup>-1</sup> )	0,737
K (L mg <sup>-1</sup> )	0,210	n	8,292
R <sup>2</sup>	0,995	R <sup>2</sup>	0,993

O equilíbrio foi testado para duas isotermas de adsorção, Freundlich e Langmuir, observando que o melhor parâmetro em que se ajusta o ensaio presente é o de Langmuir, em que seu coeficiente de correlação é mais próximo de 1, com o valor de 0,995.

Segundo Do Nascimento et al. (2014), o modelo de Langmuir apresenta alguns pressupostos que demonstram um número definido de sítios, onde estes tem energia compatível e não há interação entre as moléculas adsorvidas, ocorrendo em monocamadas e permitindo que cada sítio obtenha uma única molécula absorvida.

Equiparando aos trabalhos desenvolvidos por Sousa Neto (2016), Antunes (2016) e Júnior et al. (2007), a isoterma que descreve melhor cada processo para a bucha vegetal *Luffa cylindrica* é a de Langmuir estando de acordo aos resultados obtidos.

### 5.2.3 Parâmetros Termodinâmicos

Para a termodinâmica, foram selecionadas diferentes faixas de temperatura, as quais pode-se obter a energia livre de Gibbs, Entalpia e Entropia (Tabela 3).

Tabela 3 - Termodinâmica de adsorção do corante laranja reativo BF-GR utilizando como adsorvente bucha vegetal.

Temperatura (K)	K	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
313	0,869	2,261		
318	1,237	3,272	48,988	0,155
323	1,555	4,177		

Os valores positivos para o  $\Delta G$  representam um processo não espontâneo e os valores positivos para o  $\Delta H$ , indicam uma reação endotérmica. O  $\Delta S$  positivo indica um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido que pode ocorrer durante a adsorção em virtude de um aumento no grau de liberdade das moléculas do corante.

Verificando a significância dos valores atribuídos aos tipos de adsorção pode-se verificar por meio de seu  $\Delta H$ , se é uma adsorção física ou química, que se atribui à variação dos valores de 0,5 a 5 kcal mol<sup>-1</sup> (2,09 - 20,9 kJ mol<sup>-1</sup>) para física e a 100 kcal mol<sup>-1</sup> (20,9 - 418,4 kJ mol<sup>-1</sup>) para química (MARÍN, 2015).

Assim, consegue-se definir o tipo de adsorção como química representado pela termodinâmica da *Luffa cylindrica*, indicando uma convergência ao estudo de Antunes (2016).



## 6 CONCLUSÃO

Os ensaios realizados no processo de adsorção do corante Laranja Reativo (BF-GR) demonstraram ser bastante significativos, onde por meio de suas caracterizações pode-se verificar a importância de identificar os aspectos da *Luffa cylindrica*, definindo, assim, os pontos de favorecimento da adsorção de acordo com sua estrutura, evidenciando posteriormente o comportamento para cada ensaio.

Por meio dos dados cinéticos observa-se que a capacidade de adsorção da bucha vegetal é realizada em todo o tempo de contato e que a velocidade do processo foi dependente da concentração do corante adsorvido e a concentração deste não adsorvido. O estudo das isotermas de adsorção e o estudo termodinâmico apontam adsorção química demonstrado pelo valor da entalpia e pela isoterma de Langmuir na qual tem uma especificidade elevada e descreve o processo ocorrendo em monocamadas.

Assim, confirmados pela taxa de remoção do corante tanto visualmente quanto pelos dados obtidos, considera-se a bucha vegetal como um adsorvente eficiente e rápido, podendo ser aplicado como um meio alternativo para o tratamento dos efluentes têxteis.

## REFERÊNCIAS

- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, p. 44, 2013.
- ABIT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TEXTIL [internet]. Relatório de atividades. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 16 maio, 2017
- 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.
- ANDIA, J. P. M. Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. p. 138, 2009.
- ANTUNES, A. ET AL. Avaliação da potencialidade de adsorção da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) para remoção de corante de meios aquosos. **Tecno-Lógica**, p. v. 20, n. 2, 2016.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. Atkins, Físico-Química, trad. EC da Silva, MJE de M. Cardoso e OE Barcia, LTC, Rio de, v. 2, 2012.
- BARROSO, P. A. et al. Caracterização morfológica de plântulas de *Luffa cylindrica* L . germinadas in vitro. **Revista Agropecuária Técnica**, v. 35, p. 89–93, 2014.
- BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. **SINDITÊXTIL**, p. 99, 2009.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145–149, 2002.
- CARDOSO, N. F. Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente. 2010.
- DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira, de Lima, A. C. A., Vidal, C. B., de Quadros Melo, D., e Raulino, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.
- GOMES, L. Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos. 2009.
- GONZÁLEZ NAVARRO, M. F.; GIRALDO, L.; MORENO PIRAJÁN, J. C. Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste african oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. **Journal of Analytical and A**
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**, v. 25, n. 3, p. 171-193, 1999.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. Instituto Adolfo Lutz: Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos. Núcleo de Informação e Tecnologia, São Paulo, 2008.

JÚNIOR, R. O. L. et al. REMOÇÃO DE CORANTES REATIVOS POR ADSORÇÃO EM FIBRAS NATURAIS DE BUCHA VEGETAL (*Luffa cylindrica*). **Sociedade Brasileira de Química**, 2007.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of solution substances. 1898.

LINDINO, Cleber Antonio et al. Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). *Revista Ambiente & Água*, v. 9, n. 2, p. 212-223, 2014

MAHMOODI, Niyaz Mohammad et al. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, v. 268, n. 1-3, p. 117– 125, mar. 2011.

MARIN, Sandra Liliana Albornoz. Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

MARTIN, A. R. et al. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 40–46, 2009.

NEEDLES, H. L. **Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes: A Concise Guide**. Noyes Publications, 1986

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons. **Carbon**, v. 28, n. 5, 1990.

ORGANIC DYES AND PIGMENTS [internet]. Relatório de atividades. Disponível em: <http://www.organicdye.com>. Acesso em: 16 maio, 2017

RODRÍGUEZ ESTUPIÑAN, P.; GIRALDO, L.; MORENO PIRAJÁN, J. C. Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni(II) adsorption from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 286, p. 351–357, dez. 2013.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. DE. **Análise de Alimentos Métodos Químicos e Biológicos**. 3ª edição ed. Viçosa: Editora UFV, 2012.

SOUSA NETO, J. A. et al. Avaliação e desenvolvimento de um método para extração seletiva de cromo utilizando a *luffa cylindrica* como bioadsorvente, 2016.

TANOBE, V. O. A. et al. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS QUÍMICOS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ESPONJAS DE LUFFA CILÍNDRICA. *planta*, v. 1, p. 2, 2002.