

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME ALEXANDRE JANDREY

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CORANTE ARTIFICIAL EM RESÍDUO DE
LARANJA**

CAMPO MOURÃO

2021

GUILHERME ALEXANDRE JANDREY

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CORANTE ARTIFICIAL EM RESÍDUO DE
LARANJA**

Evaluation of the adsorption of artificial dye in orange residue

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Bogdan Demczuk Junior

CAMPO MOURÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

GUILHERME ALEXANDRE JANDREY

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CORANTE ARTIFICIAL EM RESÍDUO DE
LARANJA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Alimentos da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Data de aprovação: 17/novembro/2021

Bogdan Demczuk Junior
Doutorado em Engenharia de Alimentos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Paulo Henrique Março
Doutorado em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Aline Takaoka Alves Baptista
Doutorado em Ciência de Alimentos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CAMPO MOURÃO

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus, por ter me dado saúde, fé, sabedoria e perseverança para conquistar meu sonho, objetivos e superar as dificuldades, sem ele o caminho não seria possível. Sempre direcionando meus caminhos.

Aos meus pais e familiares, pelo apoio, incentivo e força nos momentos difíceis de luta e por não deixar que eu desistisse do caminho a percorrer. O carinho e amor que sempre me deram tornaram minha trajetória mais suave e cheia de esperança. Graças a vocês que me fizeram batalhador.

Aos amigos que conviveram comigo durante todo este período, sempre me incentivando e me fazendo acreditar em meu potencial. Onde dedicaram momentos de alegria e força para seguir em frente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior, por todo seu ensinamento, paciência, dedicação, confiança e seu tempo para auxiliar em meus estudos e disponibilizar todo os recursos necessários, que tornou a elaboração deste estudo possível.

Aos professores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Campo Mourão, agradeço pela contribuição para minha formação acadêmica. Agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para que minha caminhada fosse possível. Obrigado.

RESUMO

Uma grande quantidade de corantes artificiais é usada pelas indústrias alimentícias. Isso representa a geração de efluentes coloridos de caráter poluente, pois são descartados no ambiente sem o tratamento adequado, ou necessitam de tratamentos caros e demorados. A necessidade de remoção destes materiais antes da incorporação ao ambiente, faz com que sejam desenvolvidas técnicas como a adsorção, quando partículas sólidas, os adsorventes, concentram substâncias diluídas em sua superfície. O material adsorvente mais comum é o carvão ativado, mas nos últimos anos, subprodutos da indústria de alimentos vêm sendo testados como substitutos, como é o caso do resíduo da laranja. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o uso do resíduo da laranja como adsorvente de corante artificial Vermelho 40. Foram utilizados como material adsorvente o bagaço e casca de laranja secos. As condições de processo foram: 300 mg de resíduo de laranja em contato com 50 mL de solução de corante (50,6 mg/L) em incubadora a 100 rpm, a duas temperaturas (25 °C e 35 °C). Para a análise do equilíbrio, as amostras foram retiradas em intervalos de tempo até o equilíbrio de adsorção, verificado através de medidas espectrofotométricas. Os parâmetros de equilíbrio foram obtidos através de cálculos de balanço de massa. Para as isotermas de adsorção, foram utilizadas cinco diluições diferentes nas mesmas condições do ensaio de equilíbrio até 60 minutos. Os dados de isotermas de equilíbrio foram analisados através do ajuste pelo modelo de Langmuir. A fração do material escolhida para ser utilizada nos experimentos foi a de diâmetro médio de 0,71 mm. Na cinética de equilíbrio, a adsorção de corante pelo adsorvente diminuiu com o aumento da temperatura. A remoção do corante foi mais rápida nos períodos iniciais de contato e diminuiu gradualmente até o equilíbrio. A partir de 60 minutos, foi observada uma tendência ao equilíbrio na massa de corante adsorvido. A quantidade máxima de corante adsorvido foi de 1,49 mg/g a 25 °C aos 180 minutos e 1,34 mg/g a 35 °C aos 120 minutos. Com relação às isotermas, foi verificado que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura. A máxima capacidade de adsorção decresceu de 8,36 mg/g a 25 °C para 7,57 mg/g para 35 °C. Os parâmetros analisados indicaram um processo de adsorção favorável. Portanto, verifica-se que o resíduo de laranja é um material com potencial de adsorção do corante Vermelho 40 em soluções aquosas.

Palavras-chave: adsorção; *Citrus sinensis*; corante artificial; reaproveitamento de resíduos.

ABSTRACT

A large amount of artificial coloring is used by the food industries. This represents the generation of polluting-colored effluents, as they are discarded into the environment without proper treatment or require expensive and time-consuming treatments. The need to remove these materials before incorporation into the environment, makes techniques such as adsorption to be developed, when solid particles, the adsorbents, concentrate diluted substances on their surface. The most common adsorbent material is activated carbon, but in recent years, by-products from the food industry have been tested as substitutes, such as orange residue. Thus, this study aimed to evaluate the use of orange residue as an adsorbent for artificial dye Red 40. Dried bagasse and orange peel were used as adsorbent material. The process conditions were: 300 mg of orange residue in contact with 50 mL of dye solution (50.6 mg/L) in an incubator at 100 rpm, at two temperatures (25 °C and 35 °C). For equilibrium analysis, samples were taken at time intervals until the adsorption equilibrium, verified through spectrophotometric measurements. Equilibrium parameters were obtained through mass balance calculations. For the adsorption isotherms, five different dilutions were used under the same conditions of equilibrium test up to 60 minutes. The equilibrium isotherm data were analyzed by fitting the Langmuir model. The fraction of material chosen to be used in the experiments was the one with an average diameter of 0.71 mm. In equilibrium kinetics, the dye adsorption by the adsorbent decreased with increasing temperature. Dye removal was faster in the initial periods of contact and gradually decreased to equilibrium. After 60 minutes, a trend towards equilibrium in the adsorbed dye mass was observed. The maximum amount of dye adsorbed was 1.49 mg/g at 25 °C at 180 minutes and 1.34 mg/g at 35 °C at 120 minutes. Regarding to isotherms, it was found that the adsorption capacity decreased with increasing temperature. The maximum adsorption capacity decreased from 8.36 mg/g at 25 °C to 7.57 mg/g at 35 °C. The analyzed parameters indicated a favorable adsorption process. Therefore, it appears that the orange residue is a material with the potential for adsorption of the Red 40 dye in aqueous solutions.

Keywords: adsorption; *Citrus sinensis*; artificial dye; waste reuse.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição do tamanho de partículas do adsorvente de resíduo de laranja.....	19
Tabela 2 - Constantes de Langmuir para as isotermas de adsorção de corante Vermelho 40 em resíduo de laranja.....	22

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Efeito da temperatura na adsorção de corante Vermelho 40 por adsorvente de resíduo de laranja ao longo do tempo.....20
- Figura 2 - Isotermas de sorção de corante Vermelho 40 pelo bagaço de laranja21

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivo geral.....	11
2.2	Objetivos específicos.....	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	Resíduos na indústria	12
3.2	Adsorção	12
3.3	Adsorção em efluentes	13
3.4	Uso de materiais adsorventes de baixo custo.....	14
3.5	Laranja.....	14
4	MATERIAL E MÉTODOS	16
4.1	Obtenção do material adsorvente.....	16
4.2	Caracterização granulométrica do material adsorvente	16
4.3	Processo de adsorção	16
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1	Caracterização do adsorvente de resíduo de laranja.....	19
5.2	Cinética de Adsorção.....	19
5.3	Isotermas de adsorção	21
6	CONCLUSÃO	23
	REFERÊNCIAS.....	24

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de alimentos, além de necessitarem de grandes volumes de água em seus processos, também utilizam uma quantidade significativa de corantes artificiais para colorir seus produtos. Com isso, acaba sendo gerada uma quantidade de efluentes coloridos, que mesmo utilizados em pequenas quantidades, os corantes artificiais são facilmente visíveis e representam uma importante carga poluente onde forem descartados na forma de efluentes (STRÖHER *et al.*, 2012).

Entre as indústrias que mais utilizam corantes artificiais, está a indústria de refrigerantes. O Brasil é um dos maiores produtores de refrigerante e em geral, os efluentes que são gerados nesses tipos de processos contêm também compostos orgânicos, que são facilmente degradados nos tratamentos biológicos convencionais. Já os corantes, ficam retidos nos efluentes, ou são parcialmente degradados, até serem despejados no corpo hídrico (VASQUES, 2014).

Segundo Sá (2013), estima-se que são produzidas anualmente no mundo, entre 700 mil e 1 milhão de toneladas de corantes artificiais. Com base nisso, estudos realizados mostraram que em média 12% dos corantes sintéticos são perdidos durante operações e processos de fabricação e aproximadamente 20% dos corantes vão parar nas lagoas de tratamento biológico.

Em relação aos impactos ambientais, podem ser altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de oxigenação da água, dificultando a penetração de luz solar, tornando menos efetiva a atividade fotossintética. Sendo assim, torna-se necessária a remoção destes materiais, antes do efluente ser incorporado ao ambiente aquático (SÁ, 2013).

Devido aos impactos ambientais, o problema precisa ser corrigido e mesmo que tecnologias sejam propostas, por motivos de custos, parte delas acaba não sendo aplicada nas indústrias em grande escala (SÁ, 2013). Entre elas, está a técnica de adsorção, que tem sido empregada na remoção de corantes devido a possibilidade de utilizar materiais de baixo custo como material adsorvente (STRÖHER *et al.*, 2012).

O processo de adsorção provou ser eficaz e econômico para a remoção de corantes residuais em água. A escolha de um adsorvente efetivo deve levar em conta a alta seletividade, a capacidade de adsorção e a disponibilidade em grandes escalas. O carvão ativado é um material comum que é muito utilizado nos processos de

adsorção para a remoção dos corantes, mas apresenta desvantagens como o alto custo (ZONATO; FREIRE-BOINA; RIBEIRO, 2018).

Um dos adsorventes alternativos é bagaço da laranja seco, útil no tratamento de efluentes por apresentar características adsorptivas e ser um subproduto abundante em diversas regiões do Brasil (FREITAS *et al.*, 2019). O Brasil por ser o maior produtor mundial de laranja, devido as condições climáticas mais favoráveis para o seu desenvolvimento. Com isso, são geradas milhões de toneladas de resíduos agroindustriais, tendo aproximadamente 50% de seu peso formado pela casca e bagaço (CABRINI; NARDI, 2020). Assim, as indústrias de suco de laranja geram uma quantidade significativa de resíduos. O bagaço da laranja contém elevado conteúdo de água e alto grau fermentativo. É constituído de pectina, celulose e hemicelulose, que são compostos de grupos funcionais que apresentam uma capacidade de capturar íons metálicos (FREITAS *et al.*, 2019).

Vários estudos já foram realizados mostrando a capacidade do resíduo de laranja na adsorção de íons Cádmio, Cobre, Chumbo, Molibdênio, Cromo, Níquel e Zinco (CRUZ, 2016). No estudo realizado por Zonato, Freire-Boina e Ribeiro (2018), foi avaliada a capacidade e o desempenho de adsorvente de bagaço de laranja na remoção de corantes de águas residuais. Já Formica e Brudzinski (2015), avaliaram e caracterizaram as propriedades do bagaço de laranja como adsorvente do corante *Direct Blue 86*.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a performance do resíduo de laranja seco como adsorvente alternativo do corante vermelho 40 usado na indústria de alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o uso do resíduo da laranja como adsorvente de corante vermelho 40 em diferentes temperaturas.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar, caracterizar e padronizar o adsorvente a partir do resíduo de laranja;
- Estudar a cinética de adsorção do corante artificial vermelho 40 a 25 °C e 35 °C, utilizando resíduo de laranja como adsorvente;
- Realizar o estudo do equilíbrio de adsorção e das isotermas de adsorção de corante Vermelho 40, a 25 °C e 35 °C;
- Estudar os parâmetros do modelo de Langmuir envolvidos no processo adsorptivo do corante Vermelho 40 a 25 °C e 35 °C.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos na indústria

O lixo que é tecnicamente conhecido como resíduo proveniente das atividades industriais é um dos maiores problemas para as indústrias na atualidade, e quem os gera deve gerenciar, transportar, tratar e promover a destinação final (BORTOLUZZI; MORO; KOHL, 2011).

O resíduo industrial é um dos maiores responsáveis pelas agressões ao meio ambiente. Nele, estão incluídos produtos químicos (cianureto, pesticidas, solventes), metais (mercúrio, cádmio, chumbo) e solventes químicos que ameaçam os ciclos naturais onde são despejados. Os resíduos sólidos amontoados e enterrados, os líquidos geralmente são despejados em rios e mares e os gases são lançados no ar. Assim, a saúde do ambiente e dos seres vivos torna-se ameaçada pela possibilidade de tragédias ambientais (BORTOLUZZI; MORO; KOHL, 2011).

A indústria de alimentos utiliza água nos processos de diversas formas, como incorporação ao produto, lavagens de máquinas, tubulações e pisos, águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor e em esgotos sanitários. As águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial, exceto aquelas incorporadas aos produtos e as que são perdidas por evaporação, com isso originando os efluentes líquidos (GIORDANO, 2004).

Os efluentes líquidos, ao serem despejados com os seus poluentes característicos, causam alteração de qualidade e conseqüentemente a poluição onde eles são despejados. Historicamente, o desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo do curso dos rios, devido à disponibilidade de água para abastecimento ou da possibilidade de utilizar o rio como corpo receptor dos dejetos (GIORDANO, 2004).

3.2 Adsorção

A contaminação química da água a partir de poluentes orgânicos e inorgânicos, como metais tóxicos, ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias para remover poluentes de resíduos líquidos e gasosos.

Essas substâncias oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos. A adsorção se tornou um dos métodos mais populares para esse fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação. Além disso, aparece como um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, empregada nas indústrias para reduzir os níveis de compostos tóxicos (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A adsorção é uma operação de separação que envolve transferência de massa. O fenômeno consiste na capacidade de partículas sólidas em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes em fluidos. Pelo fato dos componentes adsorvidos se concentrarem na superfície externa, quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, na grande maioria dos casos, os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que acumula na interface do material é denominada adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é chamado adsorvente (RUTHVEN, 1984).

3.3 Adsorção em efluentes

Em todo o mundo, existe uma preocupação com a água, não só por causa de sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição, principalmente em países ditos desenvolvidos (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2007).

Mesmo em pequenas quantidades, contaminantes orgânicos são difíceis de serem removidos por degradação biológica, são estáveis à luz e ao calor. Atuam diminuindo a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo a transferência de oxigênio da atmosfera para a água, além de problemas estéticos, produzindo a rejeição do efluente (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2007).

A composição química dos efluentes líquidos industriais é bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos. O método biológico é o mais usado no tratamento de efluentes líquidos contendo matéria orgânica. Porém, a presença de compostos inorgânicos pode inibir este processo. Neste caso, é necessário realizar um tratamento químico prévio para remoção da carga inorgânica. Os tratamentos

clássicos de efluentes contendo compostos inorgânicos envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004).

3.4 Uso de materiais adsorventes de baixo custo

O processo de adsorção vem sendo amplamente estudado na remoção de corantes de águas residuais, pelas vantagens frente a outras técnicas ao envolver menores custos, pela simplicidade de operação e alta eficiência, além de não formar compostos intermediários. Ela depende apenas de fatores físico-químicos, como a área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação entre adsorvente e adsorvato, pH, temperatura e tempo de contato (JORGE; TAVARES; SANTOS, 2015).

Segundo Penha *et al.*, (2016) o tratamento com ácido fosfórico na casca de arroz é capaz de potencializar a capacidade de remoção de íons metálicos por este material. Os autores relatam, inclusive, a eficiência superior à de outras matrizes lignocelulósicas, atribuindo o fenômeno a fatores estruturais, como por exemplo, a porosidade e a mudança da natureza ou composição de grupamentos adsortivos.

Nascimento *et al.* (2019), utilizaram casca de coco como adsorvente devido a sua estrutura rica em carbono e baixo teor de cinzas, quando calcinada. Segundo os autores, o carvão ativado derivado da casca do coco é muito utilizado na remoção de agentes químicos orgânicos e inorgânicos por adsorção.

No trabalho de Cardoso (2010), foi utilizada casca de pinhão (*Araucaria angustifolia syn. Araucaria brasiliensis*), na forma natural e carbonizada, como adsorvente alternativo e de baixo custo para a remoção efetiva de corantes residuais.

3.5 Laranja

Zanella (2013) caracterizou a laranja em três partes morfológicas básicas: epicarpo, mesocarpo e endocarpo. A casca da laranja (pericarpo) é formada por duas porções. Uma delas é denominada de flavedo (epicarpo) e a outra albedo (mesocarpo). A parte mais externa da casca é representada pelo flavedo, onde se encontram os carotenoides, responsáveis pela coloração, os flavonoides e as

glândulas que possuem os óleos essenciais aromáticos. Imediatamente sob o flavedo está o albedo, geralmente composto de uma camada branca, esponjosa e espessa, formada por células parenquimatosas, ricas em lignina, substâncias pécnicas, celulósicas e hemicelulósicas. A espessura e a consistência do albedo variam de acordo com a espécie e entre os cítricos, as laranjas possuem uma camada ligeiramente mais espessa que os demais, variando de 2 a 5 mm (FORMICA; BRUDZINSKI, 2015).

Depois que é extraído o suco da laranja, cerca de 40 a 60% da massa da fruta é considerada como resíduo. Isto significa que existe uma quantidade significativa de resíduos sólidos a ser destinada pelas agroindústrias e a transformação em subprodutos aparece como uma alternativa de interesse (LADANIYA, 2008).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção do material adsorvente

Foram utilizados o bagaço e a casca de laranja secos como material adsorvente. O material resultante da obtenção de suco de laranja foi proveniente de um comerciante local de suco natural, na cidade de Campo Mourão. O resíduo foi triturado com auxílio de um liquidificador industrial e seco em estufa com circulação forçada de ar (Cienlab) a 60 °C por 24 h. O material seco foi triturado em moinho de facas.

4.2 Caracterização granulométrica do material adsorvente

O resíduo seco e triturado foi submetido à determinação da granulometria em um conjunto vibratório de peneiras (Logen Scientific), equipado com peneiras (16, 35, 100 e 125 ASTM) por 8 minutos. A massa de material retido em cada peneira foi determinada e a porcentagem de cada fração foi calculada. O diâmetro médio das partículas foi calculado para cada fração, conforme Foust *et al.* (1982), considerando que o material tem um diâmetro igual à média da abertura da peneira pela qual a partícula passa e da peneira em que a partícula fica retida (equação 1).

$$D_P = \frac{(D_{P2} + D_{P1})}{2} \quad (1)$$

Onde:

D_P = diâmetro médio da partícula (mm);

D_{P2} = abertura da peneira em que as partículas são retidas (mm);

D_{P1} = abertura da peneira pela qual as partículas passam (mm).

4.3 Processo de adsorção

Foi preparada uma solução com um corante artificial vermelho 40, gentilmente fornecido pela empresa Duas Rodas. A diluição ocorreu em água destilada e a concentração foi de 57 mg/L. A partir da solução-mãe de corante, foi obtida uma curva de calibração espectrofotométrica com nove pontos (diluições).

Para as condições de processo mais eficientes de adsorção do corante pelo resíduo de laranja, foram testadas diferentes condições a partir de testes preliminares. Para o experimento, foi usado Erlenmeyer de 125 mL, onde foram colocados 300 mg de resíduo de laranja em contato com 50 mL de solução de corante (50,6 mg/L) em uma incubadora com agitação. As condições foram reproduzidas a 25 °C e a 35 °C, a 100 rpm de agitação.

Para a análise do equilíbrio, as amostras foram retiradas a cada 10 minutos durante a primeira hora, e em seguida de hora em hora até atingir o período de equilíbrio de adsorção. As amostras foram centrifugadas e a quantidade de corante adsorvido no resíduo foi determinada com a curva de calibração obtida, após leitura da absorbância em espectrofotômetro UV/VIS a 510 nm (FREITAS *et al.*, 2019). Para as isotermas de adsorção, foram utilizadas cinco diluições diferentes a partir da solução-mãe. Foram seguidas as mesmas condições do ensaio de equilíbrio e a retirada das amostras para leitura da absorbância ocorreu ao final de 60 minutos. Todos os experimentos foram executados em duplicata e os valores médios obtidos de cada determinação serviram para os cálculos.

Foi calculada a quantidade q_t (mg/g) de corante adsorvido em um tempo t e a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, q_e (mg/g), através das equações 2 e 3, conforme Mafra *et al.* (2013), onde V (L) é o volume da solução corante, C_0 é a concentração inicial de corante na solução (mg/L), C_t (mg/L) é a concentração em um tempo t (min), C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg/L) e W (g) é a massa de adsorvente.

$$q_t = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{W} \right] V \quad (2)$$

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{W} \right] V \quad (3)$$

Os dados de isotermas de equilíbrio foram analisados através do ajuste pelo modelo de Langmuir, representado pela equação 4 (ROSSETO *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (4)$$

Onde q_e (mg/g) é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, C_e (mg/L) é a concentração de corante no equilíbrio da fase líquida, K_L (L/mg) é a constante de Langmuir e está relacionada a energia aparente de adsorção, $q_{\text{máx}}$ é a quantidade máxima de adsorção correspondente à cobertura da superfície da monocamada (mg/g). A característica da isoterma de Langmuir também pode ser expressa em termos de uma constante adimensional, a constante de separação R_L , dada pela equação 5 (ROSSETO *et al.*, 2020).

$$R_L = \frac{1}{1+(K_L C_0)} \quad (5)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de corante (mg/L). O valor de R_L indica a forma da isoterma e conseqüentemente o tipo de adsorção. Valores de $R_L = 0$ indicam adsorção irreversível, $0 < R_L < 1$ indica adsorção favorável, $R_L = 1$ indica adsorção linear e $R_L > 1$ indica adsorção desfavorável (ROSSETO *et al.*, 2020) O valor das constantes de Langmuir e de R^2 foram calculados utilizando o Microsoft Excel.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente de resíduo de laranja

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da análise granulométrica do adsorvente de resíduo de laranja. A maior parte de fração retida corresponde a 56,65% do total das partículas. A fração do material escolhida para os experimentos foi a que apresentou diâmetro médio de 0,71 mm.

Tabela 1 - Distribuição do tamanho de partículas do adsorvente de resíduo de laranja

Diâmetro média de partícula (mm)	Fração retida (%)
1,68	4,52
0,71	56,65
0,29	32,34
0,13	6,49

Fonte: Autoria própria (2021)

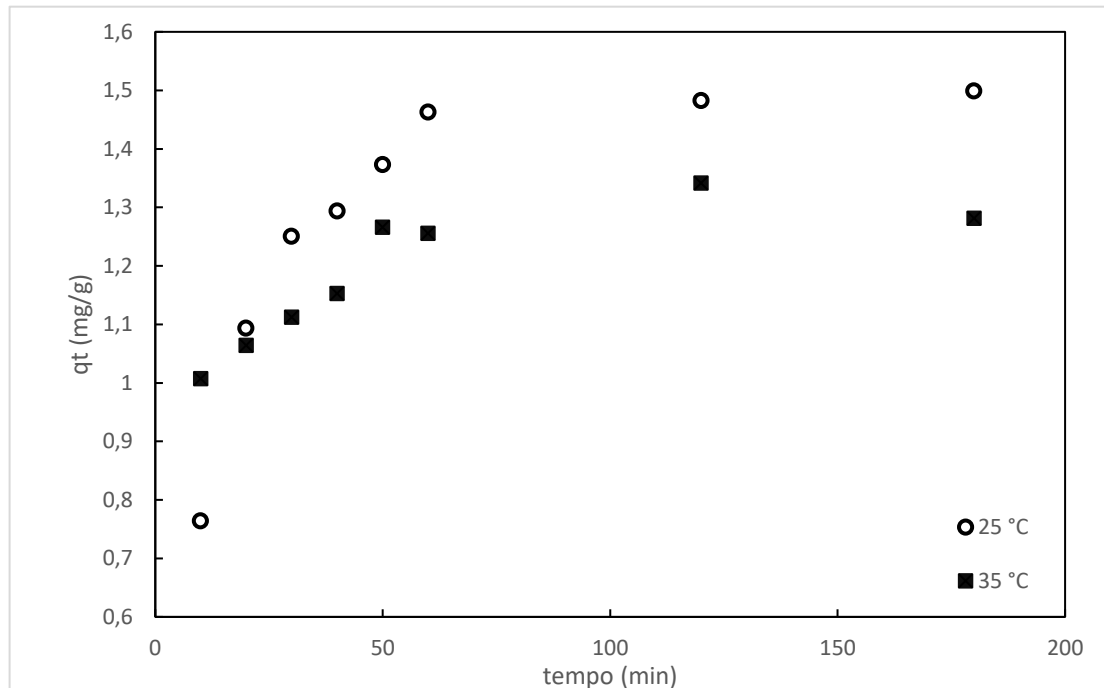
Cruz (2016), utilizou casca de laranja como adsorvente de bário em meio aquoso. O material adsorvente utilizado teve dimensão de partículas entre 0,425 e 0,500 mm. Mafra *et al.* (2013), utilizaram partículas de casca de laranja de diâmetro variando entre $1,180 \times 10^{-3}$ mm e 0,355 mm na adsorção do corante artificial azul brilhante de soluções aquosas. Apesar de Formica e Brudzinski (2015) utilizarem pó de casca de laranja como adsorvente do corante *Direct Blue 86* sem distinção de granulometria, as autoras encontraram a maior concentração de partículas na faixa de 0,300 mm no ensaio de caracterização granulométrica.

5.2 Cinética de Adsorção

Na Figura 1 é mostrada a influência da temperatura no tempo de contato do adsorvente com o corante adsorvido por unidade de massa. A adsorção de corante pelo adsorvente diminuiu com o aumento da temperatura. A remoção do corante foi mais rápida nos períodos iniciais de contato e diminuiu gradualmente com o passar do tempo até que o equilíbrio foi atingido. A partir de 60 minutos, foi observada uma tendência ao equilíbrio na massa de corante adsorvido. A figura ainda mostra que a

quantidade máxima de corante adsorvido foi de 1,49 mg/g a 25 °C aos 180 minutos e 1,34 mg/g a 35 °C aos 120 minutos.

Figura 1 - Efeito da temperatura na adsorção de corante Vermelho 40 por adsorvente de resíduo de laranja ao longo do tempo



Fonte: Autoria própria (2021)

Cabrini e Nardi (2020), ao aplicarem biocarvão de resíduos de laranja como adsorvente no tratamento de águas contaminadas com o corante fucsina básica, verificaram que a partir de 30 minutos de contato da solução corante com o biocarvão, ocorreu uma redução significativa da concentração do corante na solução. As autoras ainda verificaram que a maior eficiência no processo foi atingida aos 120 minutos de contato.

Já Mafra *et al.* (2013) concluíram que o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio na remoção do corante Azul Brilhante com adsorvente de bagaço de laranja foi de aproximadamente 15 horas em diferentes concentrações iniciais de corante e temperaturas testadas.

Freitas *et al.*, (2019), ao utilizarem bagaço de laranja (*Citrus sinensis L. Osbeck*) na remoção de corante azul reativo 5G, obtiveram um tempo de equilíbrio de 240 minutos trabalhando com pH 2,0, temperatura de 40 °C e rotação de 100 rpm.

Formica e Brudzinski (2015), verificaram que a metodologia empregada nos ensaios de adsorção não indicou um equilíbrio do processo de adsorção de corante direct blue em casca de laranja. As autoras, que trabalharam em tempos que variaram

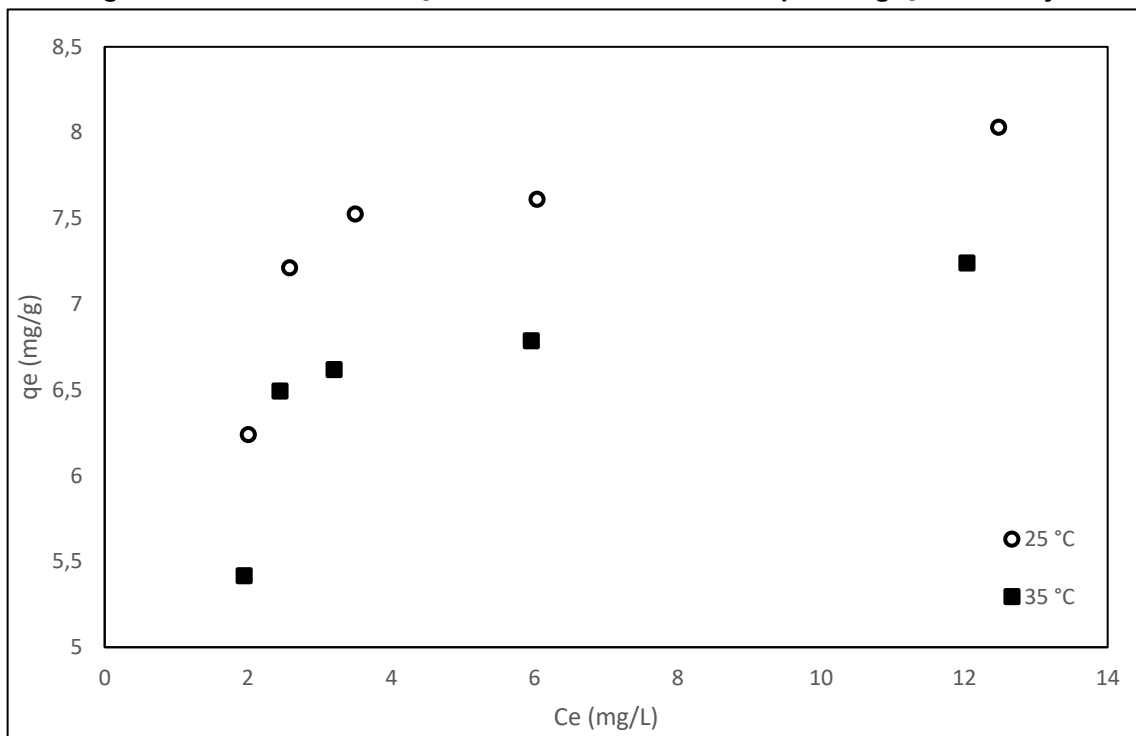
de 220 minutos até 6 dias, sugerem que seja realizada a ativação química do material adsorvente em trabalhos futuros, testes com outros corantes ou até com outros adsorventes.

Akinhanmi *et al.* (2020), concluíram que a remoção de Cádmio por adsorção em bagaço de laranja aconteceu em duas etapas. A primeira, sendo mais rápida e durando cerca de 47 minutos com a remoção de 48,4%. A seguinte, caracterizada por uma redução na capacidade de adsorção, que foi atingida aos 120 minutos.

5.3 Isotermas de adsorção

Na Figura 2 são apresentadas as isotermas de adsorção do corante Vermelho 40 em resíduo de laranja. Pode ser percebida a relação entre a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente de resíduo de laranja (q_e) e a concentração de equilíbrio na solução de corante (C_e). Foi verificado que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura.

Figura 2 - Isotermas de sorção de corante Vermelho 40 pelo bagaço de laranja



Fonte: Autoria própria (2021)

A máxima capacidade de adsorção do corante, representada pelo $q_{máx}$ na isoterma de Langmuir decresceu de 8,36 mg/g a 25 °C para 7,57 mg/g para 35 °C

(Tabela 2). Os valores de K_L diminuíram com o aumento da temperatura e os valores de R_L entre 0 e 1 indicam um processo de adsorção favorável. Os valores de R^2 próximos de 1 nas duas temperaturas testadas indicam um bom ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Tabela 2 - Constantes de Langmuir para as isotermas de adsorção de corante Vermelho 40 em resíduo de laranja

Temperatura (° C)	Q_{eq} (mg/g)	$Q_{máx}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	a_L (L/mg)	R^2
25	8,03	8,361	16,129	0,0101	1,929	0,9992
35	7,24	7,575	13,054	0,0113	1,723	0,9986

Fonte: Autoria própria (2021)

Mafra *et al.* (2013) também verificaram o decréscimo da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, ao utilizar bagaço de laranja na remoção de corante Azul Brilhante. Ainda conforme os autores, o motivo disso pode estar relacionado ao comportamento do corante deixar a fase sólida e re-entrar na fase líquida em temperaturas mais altas. Com relação os valores de R_L , os autores verificaram valores entre 0 e 1 para os diferentes tratamentos utilizados, o que também indica que a adsorção foi favorável.

Rosseto *et al.* (2020), estudaram o comportamento da adsorção de compostos fenólicos de extrato aquoso e sementes de açaí em resíduo de *Saccharomyces cerevisiae*. Os autores obtiveram um bom coeficiente de determinação para o modelo de Langmuir a 20 °C e verificaram que os valores de R_L entre 0,49 e 0,93 indicaram que o processo de biossorção foi favorável.

6 CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que o resíduo de laranja, um coproduto de baixo custo e abundante no Brasil, é um material com potencial de adsorção do corante Vermelho 40 em soluções aquosas.

O estudo da cinética de adsorção permitiu afirmar que o equilíbrio foi atingido em um período de contato de aproximadamente 60 minutos, para as duas temperaturas estudadas.

Apesar da temperatura de 25 °C proporcionar melhores condições de adsorção, as duas condições testadas proporcionam a adsorção do corante artificial Vermelho 40 em resíduo de laranja.

Os parâmetros do modelo de Langmuir indicaram que ele foi adequado para representar os dados experimentais de adsorção nas condições testadas.

Com a finalidade de garantir melhorias no uso do adsorvente, podem ser conduzidos estudos com outras condições de processo que levem em conta diferentes concentrações e tipos de corantes, bem como tratamentos químicos que permitam ao material adsorvente capacidades de remoção adequadas diferentes condições.

REFERÊNCIAS

- AKINHANMI, T. F.; OFUDJE, E. A.; ADEOGUN, A. I. AINA, P.; JOSEPH, I. M. Orange peel as low-cost adsorbent in the elimination of Cd(II) ion: kinetics, isotherm, thermodynamic and optimization evaluations. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 7, n. 34, 2020. Disponível em: <https://bioresourcesbioprocessing.springeropen.com/articles/10.1186/s40643-020-00320-y>. Acesso em: 15 nov. 2021.
- BORTOLUZZI, F. L. O.; MORO, N. M. V.; KOHL, A. Resíduos em indústrias têxteis. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL RESPONSABILIDADE E RECIPROCIDADE - VALORES SOCIAIS PARA UMA ECONOMIA SUSTENTÁVEL, 2011, Restinga Seca. **Anais [...]**. Restinga Seca: Fundação Antonio Meneghetti & Faculdade Antonio Meneghetti, 2011, p. 532-535. Disponível em: <https://reciprocidade.emnuvens.com.br/rr/article/view/74>. Acesso em: 15 nov. 2021.
- CABRINI, M. P.; NARDI, M. C. C. Produção de biocarvão de resíduos de laranja aplicado como adsorvente no tratamento de águas contaminadas com o corante fuscina básica. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 12, dez. 2020. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/22023>. Acesso em: 15 nov. 2021.
- CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente**. 2010. Tese (Doutorado em Química) - Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/21692>. Acesso em: 15 nov. 2021.
- CRUZ, W. R. S. **Remoção de íons de bário em meio aquoso utilizando casca de laranja como adsorvente**. 2016. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2016. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewiKhrPzmtL0AhXVctQKHU5hA3MQFnoECAkQAQ&url=https%3A%2F%2Fopenrit.grupotiradentes.com%2Fxmlui%2Fhandle%2Fset%2F3334&usg=AOvVaw00-t0I98e89VQX9K5PtL6t>. Acesso em: 15 nov. 2021.
- FORMICA, B. C.; BRUDZINSKI, P. B. **Caracterização e avaliação das propriedades adsorptivas da casca de laranja na remoção do corante direct blue 86**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química) - Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/9179>. Acesso em: 15 nov. 2021.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSON, L. B. **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- FREITAS, T. S. M.; RIGHETO, C. V. T.; GERALDI, C. A. Q.; LOSS, R. A.; GUEDES, S. F.; ARANDA, D. A. G.; MUCHAVE, G. J.; GONÇALVES, J. A.

Biossorção do bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) na remoção de corante azul reativo 5G. **Engevista**, v. 21, n. 2, p. 256-266, mai. 2019. Disponível em: <https://periodicos.uff.br/engevista/article/view/22888>. Acesso em: 15 nov. 2021.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, ed. 76, p. 1-84, 2004. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUK EwjQqJnfl9L0AhX7H7kGHf9MDZ0QFnoECAMQAQ&url=http%3A%2F%2Fmetalcle anaguas.com.br%2Fpdf%2Ftratamento-controle-efluentes-industriais.pdf&usg=AOvVaw0n9GtKmF6K-g8xQNNHuZws>. Acesso em: 15 nov. 2021.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. *In: ENEMP*. 37, 2015, São Carlos. **Anais [...]**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015, p. 10. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/remoo-do-corante-azul-de-metileno-no-tratamento-de-efluentes-por-adsoro-em-bagao-de-cana-de-acar-20637>. Acesso em: 15 nov. 2021.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, jun. 2004. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/q7D44xCSLSgHN8d3D7ZrrQP/?lang=pt>. Acesso em: 15 nov. 2021.

LADANIYA, M. S. **Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation**. Londres: Elsevier Inc., 2008. Disponível em: [https://www.scirp.org/\(S\(lz5mqp453edsnp55rrgjct55.\)\)/reference/referencespapers.a spx?referenceid=1761713](https://www.scirp.org/(S(lz5mqp453edsnp55rrgjct55.))/reference/referencespapers.a spx?referenceid=1761713). Acesso em: 15 nov. 2021.

MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; ZUIM, D. R.; VASQUES, E. C.; FERREIRA, M. A. Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 657-665, jul.-set. 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/bjce/a/JT6ZGzQ3cpxXf7Xj7mkd8Gv/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 15 nov. 2021.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 15 nov. 2021.

NASCIMENTO, J. L.; MAGALHÃES JÚNIOR, G. A. M.; PORTELA, R. R.; SOUSA NETO, V. O.; BUARQUE, P. M. C.; OLIVEIRA, M. S.; MOURA, C. P. Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. **Revista Matéria**, v. 24, n. 3, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/MzgpGGSntW7LxsJd46SKhfG/?lang=pt>. Acesso em: 15 nov. 2021.

PENHA, R. S.; SANTOS, C.C.; CARDOSO, J. J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co²⁺ and Ni²⁺). **Revista Virtual de Química**, v. 08, n. 3, p. 588-604, jan. 2016. Disponível em:

<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUK Ewj8qNm5mdL0AhUOlrkGHXWrDrsQFnoECAQQAQ&url=http%3A%2F%2Fstatic.sites.sbq.org.br%2Frvq.sbq.org.br%2Fpdf%2Fv8n3a04.pdf&usg=AOvVaw3rNvDLTcy9j2Ag-GrHYS9p>. Acesso em: 15 nov. 2021.

ROSSETO, R.; MACIEL, G. M.; BORTOLINI, D. G.; RIBEIRO, V. R.; HAMINIUK, C. W. I. Acai pulp and seeds as emerging sources of phenolic compounds for enrichment of residual yeasts (*Saccharomyces cerevisiae*) through biosorption process. **Food Science and Technology**, v. 128, 109447, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643820304369?via%3Dihub>. Acesso em: 15 nov. 2021.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. Nova York: John Wiley & Sons, 1984.

SÁ, F. P. **Adsorção e Fotodegradação de corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias**. 2013. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013. Disponível em:

<https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4384>. Acesso em: 15 nov. 2021.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/9P9kdVhxBWz6jXYMhNdZngx/?lang=pt>. Acesso em: 15 nov. 2021.

STRÖHER, A. P.; MENEZES, M. L.; FIORENTIN, L. D.; PEREIRA, N. C. Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. **E-xacta**, v. 5, n. 1, p. 27-37, jul. 2012. Disponível em:

<https://revistas.unibh.br/dcet/article/view/766>. Acesso em: 15 nov. 2021.

VASQUES, E. C. **Adsorção do corante amarelo crepúsculo (sunset yellow INS 110) presente em efluente da indústria de refrigerantes: estudo em batelada e coluna de leito fixo**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/35939>. Acesso em: 15 nov. 2021.

ZANELLA, K. **Extração da pectina da casca da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) com solução diluída de ácido cítrico**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Disponível em:

http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/CAMP_9f953adfdb2b5f4252c8aae9a2b5b1eb. Acesso em: 15 nov. 2021.

ZONATO, R. O.; FREIRE-BOINA, R.; RIBEIRO, V. A. S. Utilização de Bagaço de Laranja como Adsorvente Alternativo para a Remoção de Cor de Águas Residuais. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22, 2018. São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2018. v. 1. p. 1799-1802. Disponível em:
<https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/utilizacao-de-bagao-de-laranja-como-adsorvente-alternativo-para-remoo-de-cor-de-guas-residuais-28850>. Acesso em: 15 nov. 2021.