

Artigo

Caracterização e Avaliação das Propriedades Adsorptivas da Casca de Laranja na Remoção do Corante *Direct Blue 86***Formica, B. C.; Brudzinski, P. B.; Carvalho, K. Q. de*; Floriano, J. B.; Passig, F. H.; Liz, M. V.***Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (2), 608-625. Data de publicação na Web: 4 de abril de 2017<http://rvq.sbq.org.br>**Characterization and Evaluation of the Orange Peel Adsorptive Properties in the Dye *Direct Blue 86* Removal**

Abstract: The use of powdered from orange peel (*Citrus sinensis*) as low cost adsorbent for the removal of the dye *Direct Blue 86*, routinely used in the textile industry, was the objective of this work. A porous structure compatible with the adsorption of molecules with dimensions of up to 15 micrometers was verified in the characterization of the orange peel powder (OPP). The OPP answered the ABNT NBR 2133 norm showing lower humidity content of 8%. The ash content indicated few impurities in the material, with a value of $(2.79 \pm 0.06)\%$. The methodology used in adsorption experiments did not allow quantification of the dye in the solutions, leading to an investigation of the possible causes. The results showed the D-limonene, orange peel component, as responsible for the non-viability of the methodology employed, so it was not possible to quantify the study through the contact time of variation (adsorption kinetics), pH, temperature and adsorption isotherm by this method.

Keywords: Adsorption; Agro-industrial waste; Spectroscopy; Textile Industry; Color removal.

Resumo

O uso de pó de casca de laranja (*Citrus sinensis*) como adsorvente de baixo custo na remoção do corante *Direct Blue 86*, usado rotineiramente na indústria têxtil, foi o objetivo deste trabalho. Um estrutura porosa compatível com a adsorção de moléculas com dimensões de até 15 μm foi verificada na caracterização do pó da casca da laranja (PCL). O PCL atendeu a norma ABNT NBR 2133 apresentando teor de umidade abaixo de 8%. O teor de cinzas indicou poucas impurezas no material, com valor de $(2,79 \pm 0,06)\%$. A metodologia empregada nos ensaios de adsorção não permitiu a quantificação do corante nas soluções, levando a uma investigação das possíveis causas. Os resultados apresentaram o D-Limoneno, componente da casca da laranja, como responsável pela inviabilização da metodologia empregada, portanto, não foi possível quantificar o estudo através da variação de tempo de contato (cinética de adsorção), pH, temperatura e isoterma de adsorção através deste método.

Palavras-chave: Adsorção; Resíduo agroindustrial; Espectroscopia; Indústria Têxtil; Remoção de cor.

* Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Construção Civil, Câmpus Curitiba, Sede Ecoville, CEP 81280-340, Curitiba-PR, Brasil.

✉ kaquerne@utfpr.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170036](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170036)

Caracterização e Avaliação das Propriedades Adsorptivas da Casca de Laranja na Remoção do Corante *Direct Blue 86*

Barbara C. Formica,^a Patricia B. Brudzinski,^a Karina Q. de Carvalho,^b João B. Floriano,^a Fernando H. Passig,^a Marcus Vinicius de Liz^a

^a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Câmpus Curitiba, Sede Ecoville, CEP 81280-340, Curitiba-PR, Brasil.

^b Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Construção Civil, Câmpus Curitiba, Sede Ecoville, CEP 81280-340, Curitiba-PR, Brasil.

* kaquerne@utfpr.edu.br

Recebido em 29 de agosto de 2016. Aceito para publicação em 29 de março de 2017

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

- 2.1. Coleta e preparo do material adsorvente
- 2.2. Teor de umidade
- 2.3. Teor de cinzas
- 2.4. Análise granulométrica
- 2.5. Espectroscopia no infravermelho
- 2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- 2.7. Índice de iodo
- 2.8. Índice de azul de metileno

3. Resultados e Discussão

4. Conclusões

1. Introdução

Os corantes atualmente empregados pela indústria têxtil são compostos orgânicos sintéticos complexos, muitos dos quais tóxicos e não biodegradáveis, o que exige aplicação de técnicas eficientes para seu tratamento.

A baixa (ou quase nula) biodegradabilidade de alguns corantes impede o uso de técnicas convencionais de

tratamento biológico, sendo dada preferência para métodos físicos e/ou químicos,¹ dentre os quais se destaca a adsorção, por ser processo eficiente e econômico.² Neste processo tem sido empregados os mais variados materiais adsorventes, assim classificados por serem porosos e com elevada área superficial para uma dada massa.³

Os adsorventes mais utilizados comercialmente são carvão ativado, zeólita, sílica gel e alumina ativada, porém devido aos

custos tem sido estudados adsorventes alternativos no tratamento de efluentes industriais com destaque para os resíduos agrícolas.⁴

Dentre estes, merecem destaque os resíduos gerados nas indústrias de laranja, cuja acumulação acarreta na ocupação de terrenos e conseqüentemente na poluição por compostos fenólicos devido ao seu descarte inadequado. Uma vez que a casca de laranja está disponível nas indústrias de processamento, a reciclagem destes resíduos para tratamento de águas residuárias não apresenta somente vantagem econômica, mas, também contribui para minimização de problemas de disposição deste resíduo.⁵

A casca da laranja é em grande parte composta de pectina de celulose, hemicelulose, lignina e outros compostos de baixa massa molecular, incluindo calcário. Ela pode ser utilizada como bioadsorvente eficiente e de baixo custo para remoção de corantes orgânicos e metais poluentes do efluente industrial. Além disso, a casca de laranja é uma alternativa de adsorvente por sua abundância na natureza e por ser biodegradável.⁶

Neste contexto o objetivo deste trabalho foi avaliar o pó da casca da laranja como adsorvente na remoção do corante têxtil *Direct Blue 86*.

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta e preparo do material adsorvente

As cascas de laranja, obtidas em restaurantes da região de Curitiba, foram colocadas em bandejas metálicas e levadas à estufa para secagem a 45 °C por 36 h. Após esta etapa, as cascas foram trituradas em liquidificador industrial até obtenção de um pó fino. Posteriormente, este pó foi acondicionado em recipientes plásticos mantidos em freezer a temperatura aproximada de -4 °C. Antes de cada ensaio, o

pó foi mantido em dessecador durante 24 h para remoção da umidade residual.

2.2. Teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada conforme a norma ASTM D2867, 2004⁷ em triplicata. Massas de 2,0 g do PCL foram colocadas em três béqueres de 50 mL (cada) e determinadas as massas dos conjuntos. Em seguida, os béqueres foram mantidos em estufa (MedClave, mod. 2) a 150 °C por 3 h. Após resfriamento em dessecador, foram realizadas novas determinações das massas dos conjuntos.

2.3. Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada segundo metodologia descrita na norma ASTM D2866-94, 1994⁸ em triplicata. Cápsulas de porcelana foram calcinadas em mufla (Zezimaq, mod. FHMP DigiMec) a 650 °C por uma hora. Após o resfriamento, foram determinadas as massas das cápsulas em balança analítica (Precisa, mod. Mark 210A). Massas de aproximadamente 9 g do PCL foram secas em estufa (MedClave, mod. 2) a 150 °C por 3 h e em seguida transferidas para o dessecador. Aproximadamente 5 g do PCL seco foram colocados nas cápsulas e calcinadas a 650 °C por 6 h. Após este tempo, as cápsulas foram resfriadas em dessecador e determinadas suas massas na balança analítica.

2.4. Análise granulométrica

A composição granulométrica foi determinada segundo procedimentos descritos na norma ABNT NBR NM 248, 2001.⁹ Massa de 300 g do PCL foi previamente seca em estufa (MedClave, mod. 2) a 110 °C e resfriada à temperatura ambiente em dessecador. Foi montado um conjunto de 5 peneiras com abertura de

malha em ordem crescente da base para o topo, de $(0,075 \pm 0,010; 0,149 \pm 0,001; 0,300 \pm 0,001; 0,600 \pm 0,001; 1,180 \pm 0,010)$ mm. A amostra foi colocada sobre o conjunto e submetida à agitação durante 8 min em agitador mecânico. Cada peneira foi retirada do conjunto, e o material nela contido foi transferido para um cadinho (previamente tarado), para determinação da massa da fração retida naquela peneira.

2.5. Espectroscopia no infravermelho

O PCL foi previamente seco em estufa a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 36 h (estufa MedClave, mod. 2). A análise de infravermelho foi realizada em um espectrômetro Shimadzu – FTIR, modelo 8300, com acessório de ATR com cristal de seleneto de zinco. Após a obtenção do espectro de fundo (*background*), uma pequena massa da amostra foi colocada sobre o acessório de ATR, e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , usando 32 varreduras acumuladas para formar o espectro final.

2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra seca e particulada foi fixada a um suporte metálico (*stub*) com fita dupla-face para posteriormente ser metalizada e proceder à varredura. As imagens foram obtidas no microscópio de varredura eletrônica Zeiss, modelo EVO MA15, com tensão de $20,00\text{ kV}$ e diâmetro do feixe $10,0\text{ mm}$.

2.7. Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado de acordo com procedimentos descritos nas normas NBR 12073, 1991a¹⁰ e ASTM D4607, 2014¹¹ e a apresentação dos resultados foi feita de acordo com a ASTM D4607, 2014¹¹,

em triplicata. Primeiramente, foram preparadas soluções de dicromato de potássio $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solução de ácido clorídrico (HCl) 1:5 (v/v), solução indicadora de amido 0,5% (m/v), solução de tiosulfato de sódio $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e solução de iodo $0,05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de acordo com metodologia descrita no Anexo B da NBR 12073 (1991a).¹⁰

Massas de $(2,0000 \pm 0,0001)$, $(3,0000 \pm 0,0001)$ e $(4,0000 \pm 0,0001)$ g do PCL (determinadas na balança analítica Precisa, mod. Mark 210A), previamente seco em estufa (MedClave, mod. 2) a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h, foram transferidas para béqueres de 250 mL e acrescidas de 10 mL da solução de HCl. Os béqueres foram aquecidos até a ebulição da solução, e então resfriados a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 100 mL da solução de iodo em cada béquer, que foram agitados durante 30 s.

Os conteúdos dos béqueres foram filtrados e titulados conforme procedimento na ASTM D4607, 2014¹¹.

Os cálculos dos fatores de correção das soluções e do índice de iodo encontram-se descritos na norma NBR 12073 (1991a).¹⁰

2.8. Índice de azul de metileno

O índice de Azul de Metileno foi determinado de acordo com metodologia descrita por Xavier, 2007, baseada na norma JIS 1474/1991, em triplicata.¹²

Foram preparadas três soluções, sendo ácido etanóico 5% (v/v), ácido etanóico 0,25% (v/v) e azul de metileno (solução estoque). Para a solução de azul de metileno, avalia-se inicialmente a umidade da substância por secagem de uma amostra de 1,2 g até massa constante; após, pesa-se 0,1200 g de azul de metileno, descontado o teor de umidade, e faz-se a dissolução em volume de ácido etanóico 5% (v/v) suficiente para aferir um balão volumétrico de 1,00 L.

Em seguida, preparou-se uma curva de

calibração com soluções de AM nas concentrações de $1,2 \times 10^{-3}$, $2,4 \times 10^{-3}$, $3,6 \times 10^{-3}$, $4,8 \times 10^{-3}$, $6,0 \times 10^{-3}$ e $7,2 \times 10^{-3}$ g·L⁻¹, obtidas a partir da solução estoque de AM por diluição com a solução de ácido etanóico 0,25% (v/v). Cada diluição foi analisada no UV-visível com espectrofotômetro Hach (mod. DR 5000), de modo a registrar os respectivos valores de absorvância. Por regressão linear, obteve-se a equação da reta que relaciona absorvância e concentração residual de AM.

Cada amostra do PCL foi seca em estufa (MedClave, mod. 2) por 2 h a 150 (5) °C e resfriada em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Três erlenmeyers de 250 mL receberam 0,0200 g de amostra e 50 mL da solução estoque de AM (cada), e foram mantidos sob agitação a 143 rpm, a temperatura de 26 °C, por 30 minutos. Após este tempo, cada solução foi filtrada em papel filtro, desprezando os primeiros 20 mL. Uma alíquota de 1,00 mL da solução restante foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, que foi aferido com solução de ácido etanóico 0,25% (v/v).

Por fim, cada amostra foi analisada no espectrofotômetro UV-visível, na faixa de 400 a 800 nm. Com base na curva de calibração, foi possível obter as concentrações de AM das amostras a partir dos valores da absorvância medidos no comprimento de onda 665 nm. Para o branco foi utilizada solução de ácido etanóico 0,25% (v/v).

Ponto de Carga Zero (pH_{Pcz})

O ponto de carga zero (pH_{Pcz}) foi determinado através de adaptação da metodologia descrita por Couto Junior, 2012, em duplicata.¹³ Onze erlenmeyers de 125 mL foram preenchidos com 100 mL de água destilada. Em cada um destes, o pH foi ajustado para os valores unitários de 2 a 12. Após, 0,10 g de PCL foram acrescentados a cada erlenmeyer, e estes foram mantidos em mesa agitadora, a 120 rpm e à temperatura de 25 °C durante uma hora. O conteúdo de cada erlenmeyer foi filtrado em papel filtro

qualitativo e feita a medição do pH.

Curva de calibração para análise quantitativa do corante *Direct Blue 86*

Foi preparada uma solução estoque do corante *DB 86* (Corasol Turquesa/Azul Turquesa GLL 160%) com água destilada com concentração de $1,5 \times 10^{-1}$ g·L⁻¹. O corante foi cedido pela Siebert Química Ltda, Coratex, Gaspar, SC. Com um pHmetro de bancada PHTEK, previamente calibrado, foi medido o pH da solução.

A partir da solução estoque, diferentes soluções de concentrações $3,8 \times 10^{-3}$; $7,5 \times 10^{-3}$; $1,5 \times 10^{-2}$; $2,3 \times 10^{-2}$; $3,0 \times 10^{-2}$; $3,8 \times 10^{-2}$ e $4,5 \times 10^{-2}$ g·L⁻¹ foram preparadas e obtidos os respectivos espectros de UV-visível. Para tal medida foi empregado um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000.

A partir das diferentes soluções preparadas, os espectros foram obtidos, e construiu-se um gráfico da absorvância no comprimento de onda 620 nm (comprimento de onda de absorvância máximo) *versus* concentração, obtendo-se a curva de calibração com equação da regressão linear $Abs = (-9,6317 \times 10^{-4} \pm 0,0102) + (36,2092 \pm 0,3779) \cdot [C/(g \cdot L^{-1})]$, em que Abs corresponde à absorvância e C à concentração de *DB 86* ($R^2 = 0,99935$).

A sensibilidade do método resultou em 36,2092, o limite de detecção em $9,3233 \times 10^{-4}$ g·L⁻¹ e o limite de quantificação em $2,8252 \times 10^{-3}$ g·L⁻¹.¹⁴

Análise quantitativa de corante adsorvido sobre pó de casca de laranja

Para o ensaio de adsorção, foram adicionados 100 mL da solução estoque em erlenmeyers de 125 mL contendo massas de 1,0 g do PCL. Os erlenmeyers foram colocados em mesa agitadora Shaker, modelo SL222, e mantidos sob agitação

constante de 120 rpm a temperatura de 30 °C. Alíquotas de 10 mL foram retiradas dos erlenmeyers em intervalos de tempo de aproximadamente 12 h, durante 6 d e 12 h.

O adsorvente foi separado da solução por filtração em papel filtro qualitativo com diâmetro de 18,5 cm. A concentração residual do adsorvato foi determinada através das medidas de absorvância e da curva de calibração, sendo construído o gráfico concentração *versus* tempo. Também foram obtidos espectros de UV-visível para cada retirada de alíquota.

Influência do pH na análise quantitativa do ensaio de adsorção

Para avaliar a influência do pH na análise quantitativa no ensaio de adsorção, foi preparada nova solução a partir da solução estoque de $1,5 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ do corante. A solução de concentração $1,5 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ teve pH ajustado para 2,06; 4,40; 6,00; 8,89; 10,51; 12,48 com adição de solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido sulfúrico e de solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de hidróxido de sódio em pHmetro de bancada PHTEK, previamente calibrado. Foram obtidos espectros de UV-visível para cada ajuste de pH.

Influência dos componentes da casca de laranja na análise quantitativa do ensaio de adsorção

A verificação da interferência dos componentes da casca na adsorção foi feita em um segundo ensaio, no qual foram adicionados 100 mL de água destilada em erlenmeyers de 125 mL, contendo massas de 1,0 g do PCL. Os erlenmeyers foram mantidos na mesa agitadora Shaker, modelo SL222, sob agitação constante de 120 rpm a temperatura de 30 °C. Alíquotas de 10 mL foram retiradas dos erlenmeyers que continham PCL e água destilada em

intervalos de tempo de aproximadamente 12 h, durante 4 d para obtenção de espectros de UV-visível para cada retirada de alíquota.

3. Resultados e Discussão

Teor de umidade

O teor de umidade obtido para a amostra de PCL foi de $(6,86 \pm 0,21) \%$. Khalfaoui *et al.*, 2014 registraram teor de 5,25 %, para cascas de laranjas calcinadas,¹⁵ enquanto Miranda *et al.*, 2009 e Kamsonlian *et al.*, 2011 encontraram 9,2 % e 10,32 %, ^{16,17} respectivamente, para cascas de laranja secas em estufa. Na norma ABNT NBR 2133, 1991b é determinado que carvões ativados não devem apresentar teor de umidade superior a 8 %, logo, o PCL atende a esta especificação.¹⁸

Teor de cinzas

O teor de cinzas encontrado para o PCL foi $(2,79 \pm 0,06) \%$, e é próximo aos valores indicados por Nassar *et al.*, 2008, de 2,61%,¹⁹ Miranda *et al.*, 2009, de 2,94 %, ¹⁶ e Kamsonlian *et al.*, 2011, de 3,10 %, ¹⁷ para cascas de laranja secas em estufa. Um valor próximo, 2,986 %, também foi observado por Khalfaoui *et al.*, 2014 para o teor de cinzas de cascas de laranja calcinadas.¹⁵

Análise granulométrica

Através do ensaio granulométrico, foi possível classificar o PCL de acordo com a massa retida, porcentagem retida e porcentagem retida acumulada em cada peneira (Tabela 1).

A distribuição das partículas de PCL concentra-se na faixa de $(0,300 \pm 0,001) \text{ mm}$, sendo que a maior porcentagem das

partículas da amostra, 64,34%, foi retida nesta peneira.

Estrutura molecular

As bandas mais intensas correspondem ao grupo funcional álcool (deformação axial de

O–H, em ligação de hidrogênio intermolecular, 3293 cm^{-1}), metileno (deformação axial de C–H, 2917 cm^{-1}) e aldeído (deformação C=O, 1735 cm^{-1} e 1606 cm^{-1}). As bandas na região de 1400 a 1220 cm^{-1} representam a deformação angular de C–H e o pico em 1014 cm^{-1} é relativo à deformação vibracional C–O (Figura 1).

Tabela 1. Composição granulométrica do PCL

Abertura da peneira / mm	Massa retida / g	Porcentagem retida / %	Porcentagem retida acumulada / %
$1,180 \pm 0,010$	$0,0687 \pm 0,0001$	0,02	0,02
$0,600 \pm 0,001$	$14,1230 \pm 0,0001$	4,73	4,76
$0,300 \pm 0,001$	$191,9200 \pm 0,0001$	64,34	69,09
$0,149 \pm 0,001$	$82,8500 \pm 0,0001$	27,77	96,87
$0,075 \pm 0,001$	$9,2651 \pm 0,0001$	3,11	99,97
Fundo	$0,0860 \pm 0,0001$	0,03	100,00
Total	$298,31 \pm 0,01$	100,00	

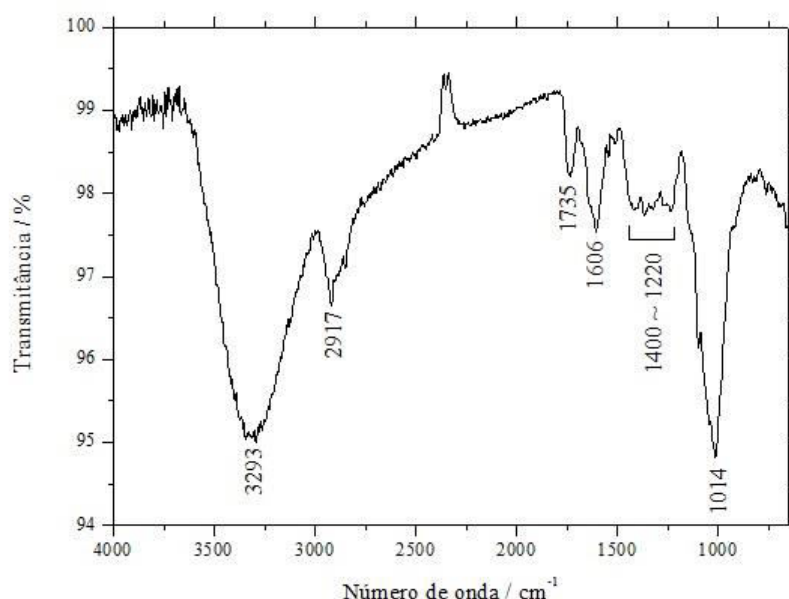


Figura 1. Espectro de infravermelho do PCL

Mafra *et al.*, 2013 obtiveram espectro de infravermelho similar ao observado neste trabalho para o PCL, mas com menor intensidade da banda na região de 1000 cm^{-1} .^{1,20} Miranda *et al.*, 2009 notaram banda forte

em 3348 cm^{-1} indicativa de grupos álcool e fenol, bandas em 2920 e 2963 cm^{-1} representando alcanos; bandas entre 1699 e 1704 cm^{-1} , denotando a presença de ácidos

carboxílicos no PCL.¹⁶ O espectro do corante *DB 86* é apresentado na Figura 2.

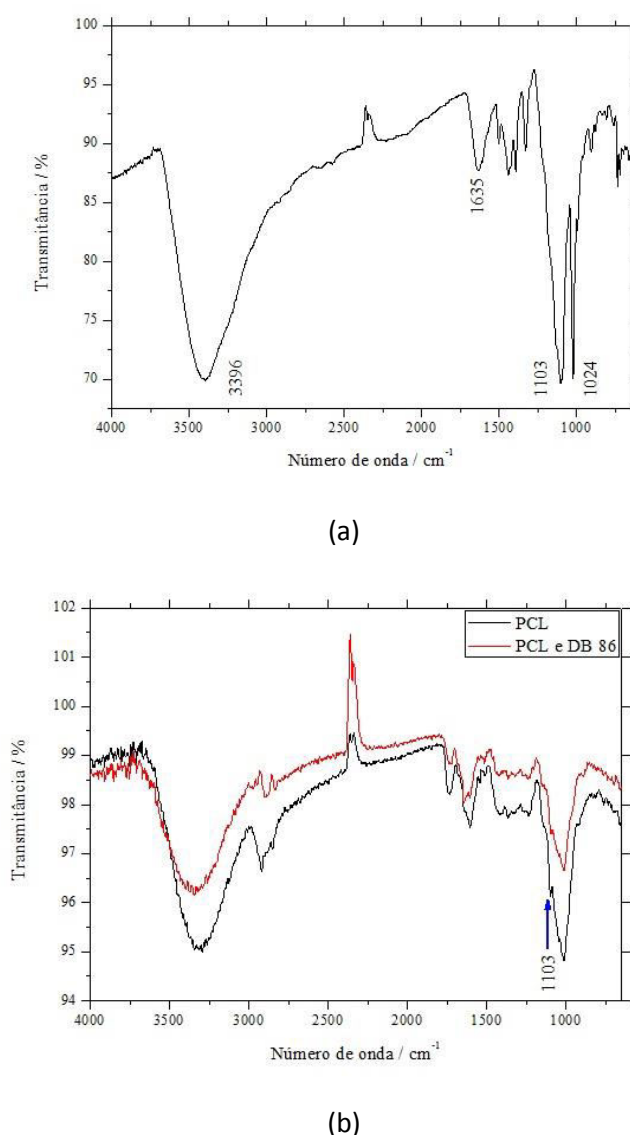


Figura 2. Espectro de infravermelho antes (a) e após a adsorção (b) do corante *DB 86*

É possível observar banda forte em 3396 cm⁻¹, típica de amins secundárias, banda em 1635 cm⁻¹ que representa a ligação N–H, duas bandas fortes e estreitas em 1103 cm⁻¹ e 1024 cm⁻¹, que indicam o estiramento da ligação S=O.

O PCL possui as mesmas bandas espectrais antes e após a adsorção do corante *DB 86*. As bandas características do *DB 86* se sobrepõem às bandas principais dos espectros do PCL, antes e após a adsorção, com exceção à banda em 1103 cm⁻¹, que

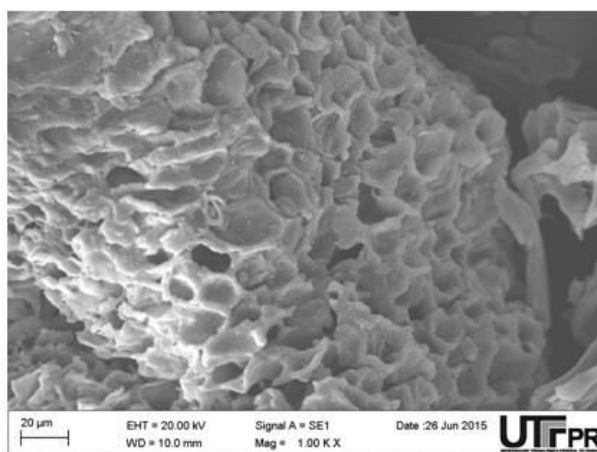
passa a não ser mais observada. Dado que o espectro de infravermelho fornece intensidades relativas, conclui-se que o *DB 86* está presente em quantidade inferior à do PCL, não sendo detectável por esta técnica.

Análise superficial

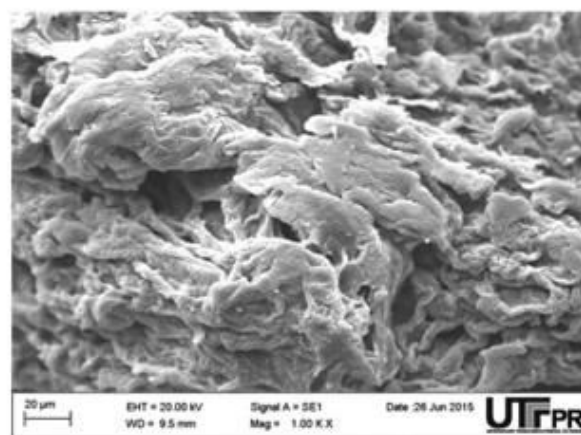
Na Figura 3 são apresentadas as fotomicrografias do PCL antes e após a adsorção do corante *DB 86* obtidas por MEV.

Os poros do PCL apresentam estrutura heterogênea, como observado por Arami *et al.*, 2005 e Mafra *et al.*, 2013,^{21,20} e maior

quantidade de poros com dimensões de 10,0 a 15,0 μm , que podem ser classificados como macroporos de acordo com a IUPAC, 1997.²² As irregularidades na estrutura física do material podem ser consequência da secagem em estufa, que leva à degradação do material pectínico, como também foi observado por Xiao e Gao, 2012 em gel de *Aloe vera* submetido a tratamento térmico.²³



a)



b)

Figura 3. Fotomicrografias do PCL antes (a) e após (b) a adsorção do *DB 86*

Após os ensaios de adsorção, o PCL foi separado da solução de corante através de filtração em papel-filtro. O filtrado foi acondicionado em dessecador para remoção da umidade e, após, procedeu-se à visualização no MEV. Notam-se alterações

morfológicas na estrutura do PCL, sugerindo a saturação dos poros pelo corante; o mesmo efeito foi observado por Arami *et al.*, 2005 na adsorção de corantes diretos em PCL.²¹

Índice de iodo

Com base nos valores calculados para quantidade de iodo adsorvida por grama de amostra (X/M) e concentração residual de iodo (C_R), foi traçado o gráfico X/M versus C_R , em escala logarítmica, para cada uma das

amostras, com ajuste linear para os três pontos (Figura 4).

Pelo ajuste linear dos pontos, obteve-se a equação da reta ($R^2 = 0,99382$):

$$[(X/M)/(mg \cdot g^{-1})] = 19832,90 \cdot [C_R/(mol \cdot L^{-1})] + 58,9974$$

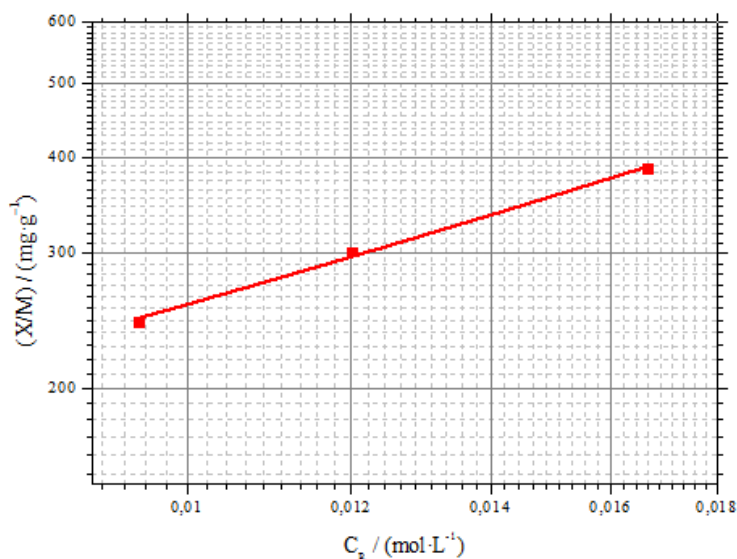


Figura 4. Isoterma de adsorção do iodo pelo PCL

O índice de iodo é igual ao valor de X/M correspondente à concentração residual de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, resultando em $257,33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Adsorventes comerciais apresentam índices de iodo na faixa de 300 a $1200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,²⁴ e de acordo com a NBR 2133, 1991b, carvões ativados para uso em estações de tratamento de água devem apresentar índice de iodo mínimo de $600 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.¹⁸ Contudo, adsorventes não ativados de origem vegetal possuem índices de iodo inferiores aos de carvões ativados, conforme reportado na literatura de $9,84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para grãos de café desengordurados²⁵ e $198,12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para carvão ativado produzido a partir de sementes de goiaba.²⁶

Índice de Azul de Metileno

Inicialmente, mediu-se o comprimento de onda de maior absorbância (pico de absorção) para diferentes concentrações de AM.

Com base nos resultados de absorbância, verificou-se que todas as soluções de AM apresentaram pico de absorbância máxima em 665 nm . A partir destes dados, construiu-se um gráfico da absorbância em função da concentração de AM que resultou na equação da regressão linear ($R^2 = 0,99971$) de:

$Abs = (61,3 \pm 0,5) \cdot [C/(g \cdot L^{-1})] - (0,0134 \pm 0,002)$, em que Abs corresponde à absorbância, e C à concentração de AM residual.

Os índices de AM para as três amostras resultaram em valores próximos a zero, indicando a não ocorrência da adsorção da molécula nos poros do PCL. De acordo com Di Bernardo e Dantas, 2005, a molécula de AM possui diâmetro médio de 0,8 nm, mas é efetivamente adsorvida por poros de abertura superior a 1,3 nm, preferencialmente de 2,0 nm.²⁷

Uma vez que o PCL possui poros com dimensão entre 10×10^3 nm e 15×10^3 nm em sua maioria, a adsorção seria possível. Assim, a adsorção pode ter sido impedida por repulsões entre a superfície do adsorvente e o AM, pois este se torna protonado em solução, e o PCL possui caráter ácido.

Contreras *et al.*, 2012 obtiveram índice de azul de metileno de $178,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para cascas de laranja secas utilizando soluções com concentrações variando de 50 a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.²⁸; Khalfaoui *et al.*, 2014 de $9,74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para pó de cascas de laranja calcinadas, em solução de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.¹⁵

Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Com base nos valores de pH inicial e final das soluções analisadas, construiu-se o gráfico da diferença de pH *versus* pH inicial (Figura 5), em que o valor do pH_{PCZ} corresponde ao ponto onde a curva intercepta o eixo das abscissas, ou seja, 6,53.

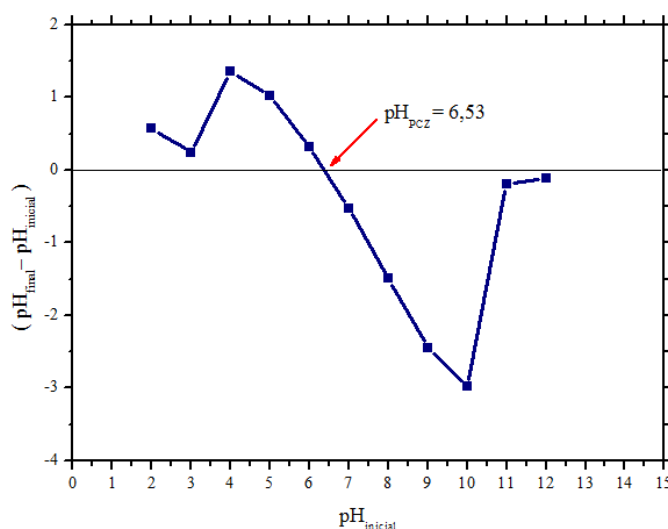


Figura 5. Representação gráfica do pH_{PCZ}

Em soluções com pH inferior a este valor, o PCL terá afinidade preferencialmente por ânions, enquanto soluções com pH superior a este valor deixarão a superfície do PCL com maior afinidade por cátions. Na literatura são encontrados valores de pH_{PCZ} 3,5 e 6,0 para cascas de laranja secas em estufa^{28,29} e 6,33 para carvão ativado produzido a partir de casca de laranja.³⁰ Carvões ativados comerciais apresentam valores de pH_{PCZ} em torno de 9,5.³¹ Observa-se decréscimo da curva em pH inicial 3,00, possivelmente

devido à baixa ionização dos grupos carboxílicos da celulose em pHs inferiores ao valor de pK_a (variável de 3 a 5 para grupos carboxílicos).²⁹ A diferença de 0,20 entre os valores inicial e final em pH 11,00 sugere a desprotonação dos grupos ácidos da pectina.²⁸

Curva de calibração para análise quantitativa do corante *Direct Blue 86*

A partir das diferentes concentrações, foram obtidos espectros de UV-visível, apresentado na Figura 6.

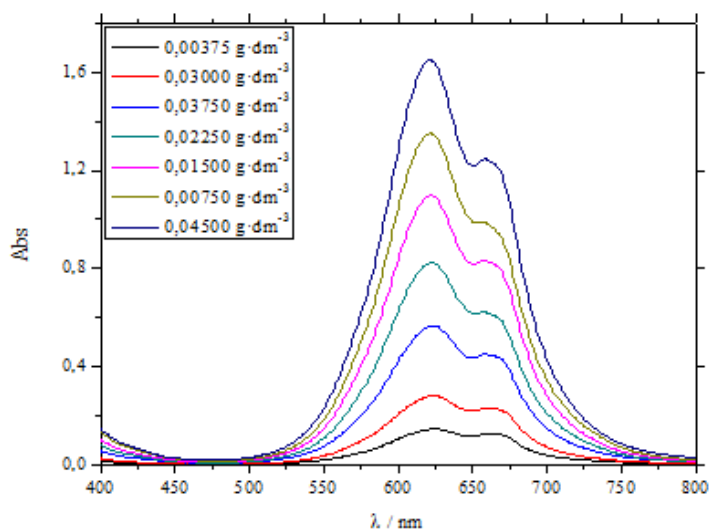


Figura 6. Espectros de UV-visível de soluções aquosas em diferentes concentrações do corante *DB 86*, pH 6,51

Através dos espectros de UV-visível foi possível obter o comprimento de onda com absorbância máxima de 620 nm. Saien e Shahrezaei, 2007 obtiveram espectro de UV-visível similar à Figura 14, para o corante *DB 86*.³²

O gráfico da absorbância *versus* concentração da solução de corante filtrada e não filtrada, é apresentado na Figura 7.

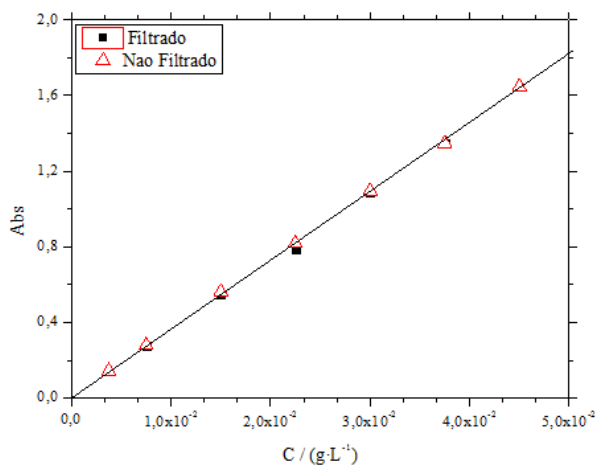


Figura 7. Absorbância em 620 nm *versus* concentração de soluções aquosas do corante *DB 86* filtradas e não filtradas

Não foi observada diferença significativa para as duas curvas. Mas, como nos ensaios de adsorção o adsorvente é separado da solução por filtração, foi considerada a curva de calibração com as soluções do DB 86 filtradas.

A influência do tempo de contato no ensaio de adsorção é apresentada na Figura 8. Pode-se observar que com o passar do tempo a concentração não tende a um valor constante de concentração, que seria um indicativo de o sistema atingir equilíbrio.

Análise quantitativa de corante adsorvido sobre pó de casca de laranja

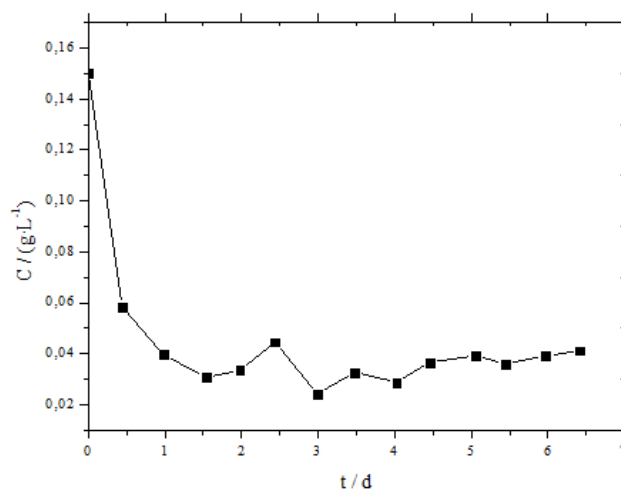


Figura 8. Concentração da solução aquosa do corante DB 86 versus tempo, após a adsorção a 30 °C

Para investigar o não alcance do equilíbrio, foram obtidos espectros de UV-visível das soluções aquosas do corante DB 86 após o ensaio de adsorção, apresentados na Figura 9.

É possível observar que o pico de absorbância máximo para o corante DB 86 foi alterado para 678 nm após o ensaio de adsorção comparando com o espectro UV-visível da solução de corante apresentado na Figura 6.

Com o intuito de verificar se havia alteração do pó da casca de laranja com o passar do tempo em contato com a solução aquosa de corante, as amostras do ensaio foram guardadas e lidas novamente após 46 d (Figura 10), e obtidos espectros de UV-visível para estas amostras (Figura 11).

Pelas Figuras 10 e 11, é possível observar alteração nos resultados após 46 d, ao serem comparados com os resultados apresentados nas Figuras 8 e 9.

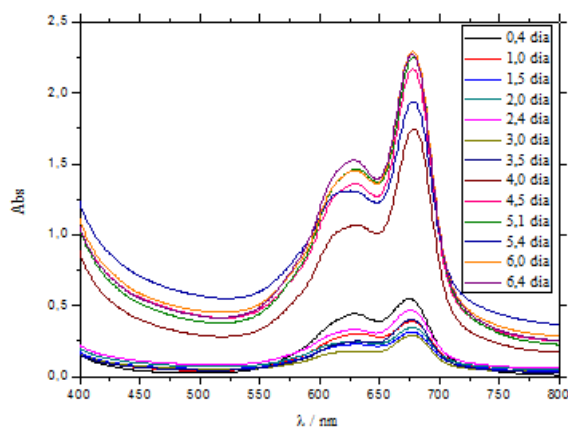


Figura 9. Espectros de UV-visível das soluções aquosas contendo o corante *DB 86* após a adsorção a 30 °C

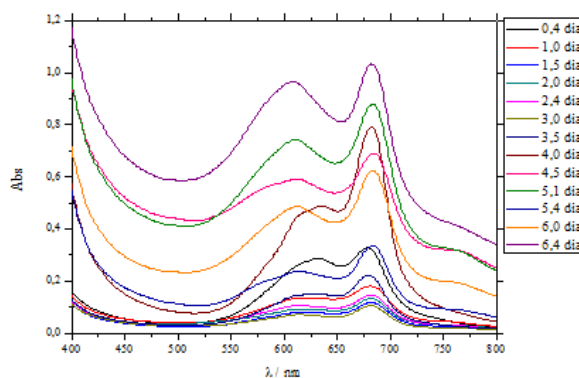


Figura 10. Espectros de UV-Visível após 46 d das soluções aquosas do corante *DB 86* após a adsorção a 30 °C

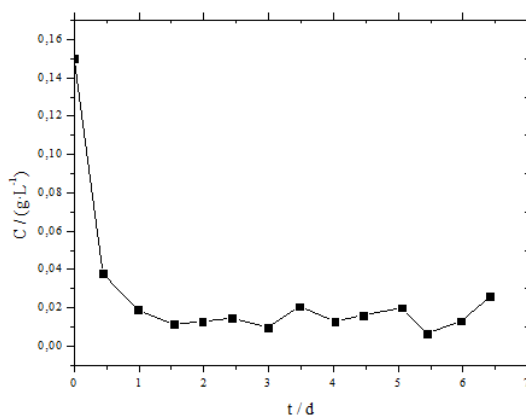


Figura 11. Releitura após 46 dias da concentração da solução aquosa do corante *DB 86* versus tempo, após a adsorção a 30 °C

Também foi observada a presença de gás, indicando degradação das amostras devido à

existência de micro-organismos, como verificado pela presença de fungos. Isto pode

ser um dos motivos do sistema não ter atingido o equilíbrio nos ensaios de adsorção.

Influência do pH na análise quantitativa do ensaio de adsorção

Devido à alteração do pH, de 6,51 para 5,03 após o tempo de 6 d e 12 h do ensaio,

foram preparadas soluções com diferentes pHs para investigar sua influência na mudança do espectro de UV-visível (Figura 12). Foi possível observar que a mudança de pH acarretou na alteração nos espectros do corante, porém o pico de absorbância máximo continuou o mesmo, ou seja, a alteração do pico de máxima absorbância nos ensaios de adsorção com o PCL não é devido à mudança no pH do meio.

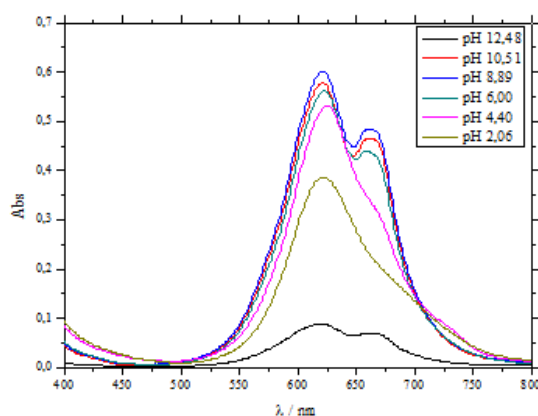


Figura 12. Espectros de UV-visível da solução de *DB 86* com pHs ajustados em diferentes valores

Influência dos componentes da casca de laranja na análise quantitativa do ensaio de adsorção

Apenas na região do Ultravioleta do espectro de UV-visível do segundo ensaio, com água destilada e casca da laranja apareceram picos, que não são significativos para a investigação da alteração do espectro, devido ao pico de absorbância máxima para o corante *DB 86* estar na região do Visível.

Como vários componentes estão presentes na casca de laranja, em destaque para Ácido Ascórbico (presente no flavedo e albedo), 0,3 % de Beta- Caroteno, 42,5% de Pectina, D-Limoneno (83-90% do óleo total), 9,21 % de Celulose, 16,9% de açúcares solúveis (sendo a Sacarose em maior quantidade),^{33,34} é possível que algum destes componentes possa ter alterado o pico de absorbância máximo.

Com isso, foi colocada uma pequena quantidade de aproximadamente 0,1 g destes componentes em água destilada (componente + água destilada) e também na solução de corante (componente + solução do *DB 86*), obtendo o espectro de UV-visível para posteriormente compará-los com o espectro de UV-visível da solução do *DB 86* (Figura 13).

Na Figura 13 foi possível notar que o D-Limoneno é o responsável pela mudança na intensidade dos picos, pois reage com a solução de corante e o pico de maior intensidade foi alterado de $\lambda_{\text{máx}} = 620 \text{ nm}$ para $\lambda_{\text{máx}} = 678 \text{ nm}$.

Devido à alteração no espectro de UV-visível, não foi possível fazer a quantificação do corante após os ensaios de adsorção, impossibilitando a realização dos estudos de cinética e isoterma de adsorção.

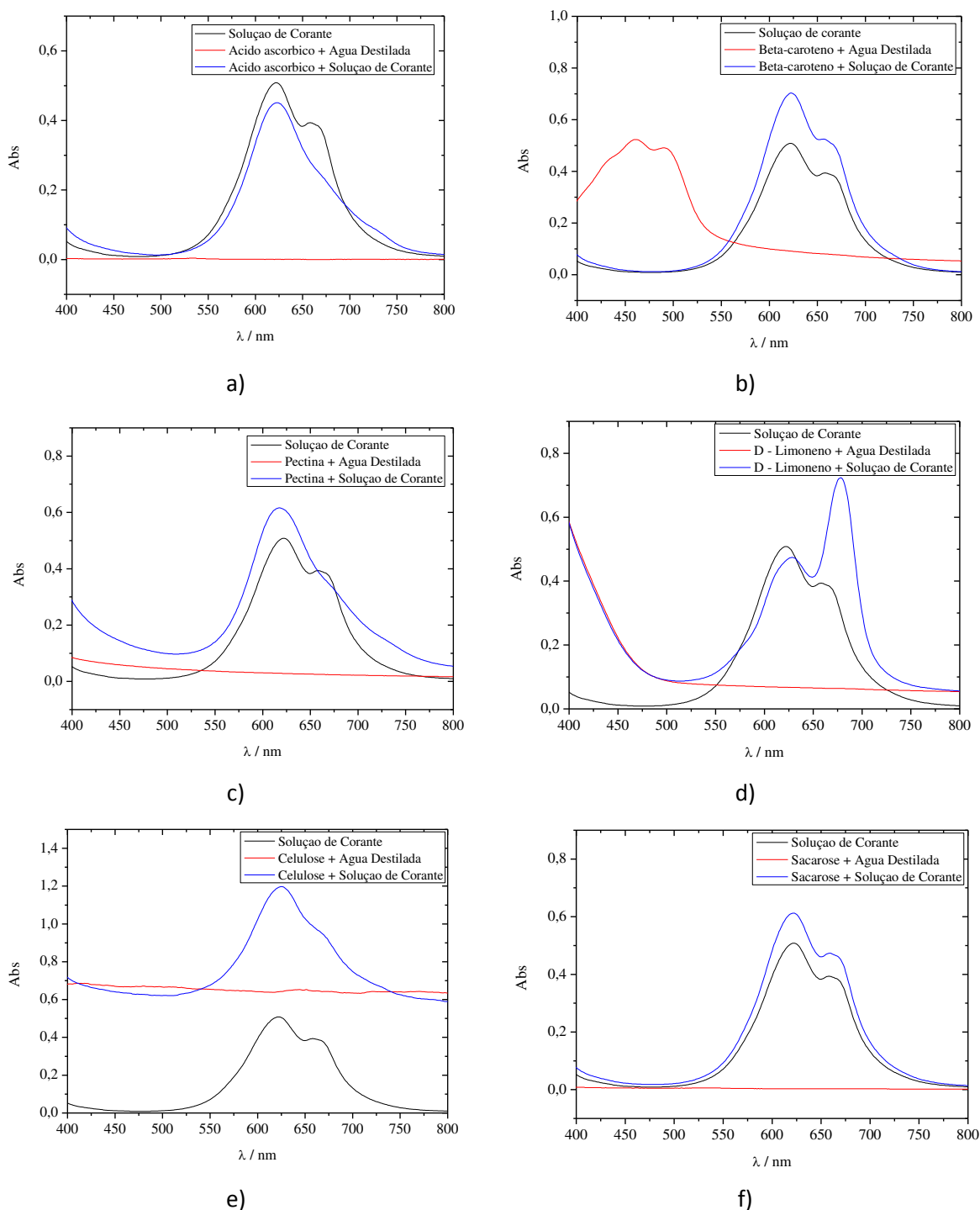


Figura 13. Espectros de UV-visível. (a) Ácido Ascórbico; (b) Beta-Caroteno; (c) Pectina; (d) D-Limoneno; (e) Celulose; (f) Sacarose

4. Conclusões

O PCL avaliado neste trabalho possui potencial como material adsorvente para o

corante têxtil *Direct Blue 86*, uma vez que suas propriedades físico-químicas indicam estrutura porosa compatível com a adsorção de moléculas com dimensões de até 15 μm . O PCL apresentou teor de umidade abaixo de 8%, atendendo a norma ABNT NBR 2133 e o

teor de cinzas foi de 2,79 (0,06) %, indicando poucas impurezas no material. O PCL preparado no laboratório apresentou propriedades semelhantes àsquelas de materiais similares reportados na literatura, com exceção do índice de azul de metileno que não pôde ser calculado.

A metodologia empregada nos ensaios de adsorção não forneceu indicativo do sistema atingir equilíbrio, o que levou à investigação das possíveis causas.

A releitura das amostras após 46 dias da data do ensaio de adsorção indicou alteração nos picos com o passar do tempo e também foi verificada a existência de fungos e microorganismos, ou seja, pode ser que tenha ocorrido degradação das amostras.

Também foi possível identificar o D-Limoneno como responsável pela alteração na intensidade dos picos. A presença deste componente inviabilizou a quantificação do corante após os ensaios de adsorção, através da variação do tempo de contato (cinética de adsorção), pH, temperatura e da isoterma de adsorção. Portanto, o método de adsorção, usando casca de laranja como adsorvente para o corante DB 86 como adsorvato não se mostrou eficiente nas condições deste estudo.

Referências Bibliográficas

- ¹ Garg, V. K. ; Gupta, R. ; Yadav, A. B.; Kumar, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* **2003**, *89*, 121. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Cooper, P. *Colour in Dyehouse Effluent*. Society of Dyers and Colorists. Oxford: Alden Press, 1995.
- ³ Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. Hardcover: John Wiley & Sons, 1994.
- ⁴ Pollard, S. J. T.; Fowler, G. D.; Sollars, C. J.; Perry, R. Low cost adsorbents for water and wastewater treatment - a review. *The Science of the Total Environment* **1992**, *116*, 3331. [[CrossRef](#)]
- ⁵ El Nemr, A.; Abdelwahab, O.; El-Sikaily, A.; Khaled, A. Removal of Direct Blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *100*, 102. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶ Abdurrahman, F. B. ; Akter, M. ; ABEDIN, M. Z. Dyes Removal From Textile Wastewater Using Orange Peels. *International Journal of Scientific & Technology Research* **2013**, *2*. [[Link](#)]
- ⁷ ASTM - American Society of Testing And Materials. *D2867/2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon*. Estados Unidos, 2004.
- ⁸ ASTM - American Society of Testing And Materials. *D2866/1994: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon*. Estados Unidos, 1994.
- ⁹ ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. *NBR NM 248:2001: Agregados - Determinação da composição granulométrica*. Brasil, 2001.
- ¹⁰ ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. *NBR 12073:1991: Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio*. Brasil, 1991(a).
- ¹¹ ASTM - American Society Of Testing And Materials. *D4607/1994: Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*. Estados Unidos, 2014.
- ¹² Xavier, M. A. K. *Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental)*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- ¹³ Couto Junior, O. M. *Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia Química)*, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- ¹⁴ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; West, D. M. *Fundamentos em Química Analítica*. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2014.
- ¹⁵ Khalfaoui, A.; Bendjamaa, I.; Bensid, T.; Meniai, A. H.; Derbal, K. Effect of Calcination on Orange Peels Characteristics: Application of an Industrial Dye Adsorption. *Chemical Engineering Transactions* **2014**, *38*, 361. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Miranda, R.; Bustos-Martinez, D.; Blanco, C. S.; Villarreal, M. H. G.; Cantú, M. E. R. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry

- peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *86*, 245. [CrossRef]
- ¹⁷ Kamsonlian, S.; Suresh, S.; Majumder, C. B.; Chand, S. Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism. *International Journal of Science Technology & Management* **2011**, *2*. [Link]
- ¹⁸ ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. *NBR 2133: Carvão ativado pulverizado - Especificação*. Brasil, 1991(b).
- ¹⁹ Nassar, A. G; Abdel-Hamied, A. A.; El-Naggar, E. A. Effect of Citrus by-Products Flour Incorporation on Chemical, Rheological and Organoleptic Characteristics of Biscuits. *World Journal of Agricultural Sciences* **2008**, *4*, 612. [Link]
- ²⁰ 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* **2013**, *30*, 6557. [CrossRef]
- ²¹ Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M.; Tabrizi, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *288*, 371. [CrossRef] [PubMed]
- ²² IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Compendium Of Chemical Terminology*, 2a. ed., IUPAC, 1997.
- ²³ Xiao, H.; Gao, Z. The Application of Scanning Electron Microscope (SEM) to Study the Microstructure Changes in the Field of Agricultural Products Drying. In: KAZMIRUK, Viacheslav. *Scanning Electron Microscopy* **2012**, cap. 11. [CrossRef]
- ²⁴ Malik, R.; Ramteke, D. S.; Wate, S. R. Physico-chemical and surface characterization of adsorbent prepared from groundnut shell by ZnCl₂ activation and its ability to adsorb colour. *Indian Journal of Chemical Technology* **2006**, *13*, 319. [Link]
- ²⁵ Baek, M.; Ijagbemi, C. O.; O, S.; Kim, D. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *176*, 820. [CrossRef]
- ²⁶ Joseph, C. G.; Bono, A.; Krishnaiah, D.; Soon, K. O. Sorption Studies of Methylene Blue Dye in Aqueous Solution by Optimised Carbon Prepared from Guava Seeds (*Psidium guajava* L.). *Materials Science (Medžiagotyra)* **2007**, *13*, 1. [Link]
- ²⁷ Di Bernardo, L.; Dantas, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2a. ed. São Carlos: RiMa, 2005.
- ²⁸ Contreras, E.; Sepúlveda, L.; Palma, C. Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. *International Journal of Chemical Engineering* **2012**, *9*, 9. [CrossRef]
- ²⁹ Khan, S.; Farooqi, A.; Danish, M. I.; Zeb, A. Biosorption of Copper (II) from aqueous solution using *Citrus sinensis* peel and wood sawdust: utilization in purification of drinking and waste water. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences* **2013**, *16*, 297. [Link]
- ³⁰ Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology* **2012**, *104*, 679. [CrossRef] [PubMed]
- ³¹ Regalbuto, J. R.; Robles, J.; *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*. University of Illinois: Chicago, 2004. [Link]
- ³² Saien, J.; Shahrezaei, F. Decolorization and mineralization of Direct Blue86 by UV/TiO₂ process: Investigations on the effect of operational parameters. *Journal Of Sciences (Islamic Azad University)* **2007**, *17*, 64. [Link]
- ³³ Ladaniya, M. S. *Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation*. Londres: Elsevier Inc., 2008.
- ³⁴ Rezzadori, K.; Benedetti, S. Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. *2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production*, São Paulo, Brasil, 2009. [Link]