



## ADSORÇÃO DE AZO CORANTES ACID RED USANDO RESÍDUO CELULÓSICO, CARVÃO ATIVADO E MATERIAL MESOPOROSO COMO ADSORVENTES

Ygor Dantas Furtado<sup>1</sup>, Mayara de Sousa Oliveira<sup>2</sup>, Maria Ionete Chaves Nogueira<sup>3</sup>, Glória Maria Marinho Silva<sup>4</sup>, Kelly de Araujo Rodrigues Pessoa<sup>4</sup>, Rinaldo dos Santos Araújo<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Tecnologia em Processos Químicos – IFCE. e-mail: ygord.furtado@gmail.com.

<sup>2</sup>Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – PGTGA/IFCE. e-mail: mayara@ifce.edu.br

<sup>3</sup>Doutora em Saneamento Ambiental, Embrapa Agroindústria Tropical. e-mail: ionetenogueira@yahoo.com.br

<sup>4</sup>Professores Doutores do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA. e-mail: gloriamarinho@ifce.edu.br, Kelly@ifce.edu.br, rinaldo@ifce.edu.br.

**Resumo:** Neste trabalho a adsorção em batelada foi utilizada como o processo de tratamento para remoção em meio aquoso dos azo corantes Acid Red 18, 27, 66 e 151 usando como adsorventes o pó do bagaço de coco tratado (BC), o carvão ativado comercial (CA) e um material mesoporoso tipo Al-MCM-41. O estudo foi executado a temperatura ambiente (30 °C), pH natural (6,0) e sob agitação de 150 rpm. Os dados de equilíbrio de adsorção foram modelados segundo as isotermas Langmuir e Freundlich. A adsorção a 30 °C para todos os corantes foi mais promissora para o material mesoporoso Al-MCM-41 apresentando valores de capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx} = 160,3$  mg/g) superiores aos obtidos com o carvão ativado ( $q_{máx} = 100,2$  mg/g) e com o resíduo de celulose ( $q_{máx} = 23,2$  mg/g). Para o mesmo adsorvente a capacidade adsorptiva dos corantes aumentou na ordem: AR 151 > AR 66 > AR 27 > 18.

**Palavras-chave:** adsorção, azo corantes, pó do bagaço de coco, carvão ativado, Al-MCM-41

### 1. INTRODUÇÃO

No atual cenário nacional a indústria têxtil representa uma parcela importante da economia, porém, esse setor é responsável pela produção muito elevada de efluentes que contém substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente, como os corantes, que apresentam um alto potencial carcinogênico, além de prejudicar a atividade fotossintética aquática através do bloqueio da luz solar (OZCAN e OZCAN, 2005; RU *et al.*, 2009).

Hoje, mais de 50 % dos corantes utilizados no setor têxtil são do tipo azo, esses são caracterizados por uma ligação -N=N-, uma complexa composição, extrema toxicidade, elevada recalcitrância e alta solubilidade em água, além de apresentarem uma elevada estabilidade a luz, calor e agentes oxidantes (QU *et al.*, 2008; OZCAN e OZCAN, 2005). Devido a essas características citadas, os azo corantes são fortes complicadores dos sistemas convencionais de tratamento de efluentes têxteis.

Com o objetivo de sanar os problemas relacionados à remoção de corantes nos efluentes aquosos despontam os processos de adsorção, os quais se apresentam como uma opção eficiente e às vezes economicamente viável de execução (ELKADY *et al.*, 2011). Na prática, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado em processos de adsorção, entretanto apresenta algumas desvantagens quando se leva em consideração o fator econômico, pois é um adsorvente relativamente caro (BULUT *et al.*, 2008).

Em busca de adsorventes de baixo custo que possam ser utilizados na remoção de poluentes em solução aquosa, destaca-se o emprego dos resíduos celulósicos e de mesoporosos, que se destacam como promissores suportes catalíticos (SAYARI, 1996, TAGUCHI e SCHUTH, 2005 e HARTMANN, 2005).

Na literatura adsorventes celulósicos já vêm sendo utilizados em diferentes processos adsorptivos, como é o caso da casca do arroz e do bagaço da cana-de-açúcar (GUPTA *et al.*, 2002, RODRIGUES *et al.*, 2006). O coco in natura (*Cocos nucifera*) de enorme incidência no Brasil apresenta em sua casca uma grande quantidade de material celulósico com grande potencial adsorvente.



Por outro lado, na adsorção com uso de nanotecnologia é promissor o uso dos materiais ditos mesoporosos (BECK *et al.*, 1992), com destaque neste caso para o material Al-MCM-41 que apresenta elevada densidade de carga elétrica superficial, principalmente grupos  $-Si-O-Si$  e  $-SiOH$  (silanóis), que interagem fortemente com a carga iônica ou dipolos da estrutura molecular dos corante (IMAI e MUTO, 2006).

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a adsorção em solução aquosa e em batelada dos azos corantes Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 66 e Acid Red 151 sobre pó de bagaço de coco (material celulósico), carvão ativado e material mesoporoso Al-MCM-41(10).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Adsorventes

O bagaço de coco utilizado foi obtido após processamento físico e químico. Conforme Rosa *et al.* (2004), no processo físico, as cascas de coco verde (*Cocos nucifera*) foram tratadas em três etapas de beneficiamento para obtenção do pó e da fibra de coco. Na primeira etapa, a casca de coco é cortada e triturada por um rolo de facas fixas. Na segunda etapa ocorre extração da umidade, cerca de 85 %, via compressão mecânica, e na terceira etapa são separadas as fibras do pó em uma máquina selecionadora, equipada com um rolo de facas fixas e uma chapa perfurada. O material é turbilhonado ao longo do eixo da máquina, o que faz com que o pó caia pela chapa perfurada e a fibra saia no fim do percurso. No final do processamento, obtém-se um rendimento de 15 % em pó e 7,5 % em fibra, em relação à matéria-prima. O pó bruto é então lavado com água, seco ao sol e peneirado. A fração retida após peneiramento e correspondente à faixa granulométrica entre 32-60 mesh (0,500-0,250 mm) foi designada de pó do bagaço da casca de coco *in natura*.

No tratamento químico o pó do bagaço da casca de coco *in natura* foi tratado com solução de HCl 1 mol/L (para modificação/ativação da superfície celulósica). Durante o tratamento, 15,0 g de pó de bagaço foram deixadas em contato com 300 mL da solução modificadora ácida, sob agitação constante (120 rpm), durante um período de 24 horas. Em seguida, a amostra foi filtrada a vácuo, lavada com 180 mL de água destilada e posteriormente com 120 mL de solução tampão acetato de sódio/ácido acético (pH = 5,0) e deixada para secar ao sol. A fração obtida após peneiramento e correspondente à faixa granulométrica entre 0,500-0,250 mm foi designada genericamente de pó do bagaço da casca de coco tratado quimicamente e usada como adsorvente nos estudos posteriores de adsorção.

O carvão ativado comercial foi fornecido pela REAGEN enquanto o material mesoporoso Al-MCM-41 utilizado foi gentilmente cedido por Araújo e Colaboradores. O material foi sintetizado usando a seguinte composição molar: 1TEOS. 0,10 Al-Isopropóxido: 0,30  $C_{12}H_{25}N^+Cl^-$ : 5,20 Etanol: 23  $H_2O$ . A reação foi conduzida a temperatura ambiente segundo o método sol-gel em duas etapas hidrolíticas: ácida (pH = 3,0) + alcalina (pH = 10) seguida de envelhecimento prolongado no licor de síntese (20 h). O material Al-MCM-41 (Si/Al = 10) obtido nesta condição foi caracterizado segundo as técnicas de difração de raios-X (XRD), área superficial ( $S_{BET}$ ) e acidez superficial por dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>). Antes de cada ensaio adsorptivo o adsorvente foi previamente aquecido por 2 h com finalidade de eliminar possíveis quantidades de umidade superficial. Detalhes da síntese e caracterização podem ser encontrados em Araújo *et al.*, (2008).

### 2.2 Adsorbatos

Experimentalmente para os estudos de equilíbrio de adsorção foram preparadas soluções aquosas com concentrações entre 5 e 100 mg/L de uma série de corantes Acid Red (AR) representadas pelas moléculas de AR 18, AR 27, AR 66 e AR 151. Na Figura 1 abaixo estão apresentadas as estruturas moleculares dos corantes utilizados neste estudo.

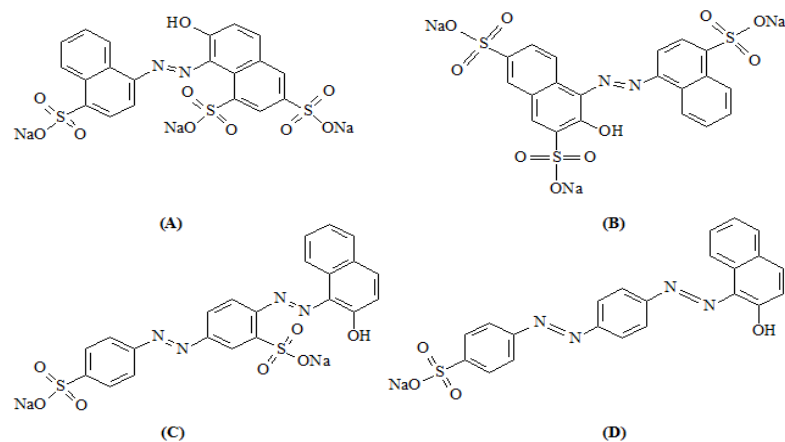


Figura 1 - Estruturas moleculares dos azo corantes: (A) AR 18, (B) AR 27, (C) AR 66 e (D) AR 151.

### 2.3 Ensaio adsorptivos

A adsorção dos corantes Acid Red (AR) foi realizada segundo a técnica do banho finito de líquido, relatada por Everett (1986). Para cada adsorvente foram utilizadas massas distintas, sendo as mesmas de aproximadamente 0,1 g para o material celulósico; 0,04 g para o carvão ativado e 0,02 g para o Al-MCM-41. O adsorvente foi adicionado a um erlenmeyer de 125 mL contendo 40 mL da solução de cada corante. As concentrações empregadas variaram entre 5 e 100 mg/L e foi utilizada água destilada como solvente. A mistura foi agitada durante 2 horas, período que se mostrou eficiente para se atingir o equilíbrio de adsorção, em um shaker com rotação de 150 rpm e sob a temperatura de 30°C. A concentração residual do adsorbato foi monitorada em espectrofotômetro UV-Visível (Genesys 10UV da Thermo Corp.) usando comprimento de onda de 505 nm para o AR 18, 520 nm para o AR 27, e 510 nm para os azo corantes AR 66 e 151. A capacidade de adsorção ( $q$ ) do corante foi calculada usando a relação:

$$q = \frac{V\Delta C}{m} \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde:  $V$  é o volume da solução do corante,  $m$  é a massa de adsorvente utilizada e  $\Delta C$  é a diferença entre as concentrações inicial e final dos corantes em solução.

Para a modelagem do equilíbrio foram aplicados as isotermas clássicas de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir está representado pela equação 02 descrita a seguir:

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 02})$$

Onde:  $q$  (mg/g) representa a capacidade de adsorção ou adsortiva,  $C_e$  (mg/L) é a concentração do adsorbato na fase fluida,  $q_{\text{máx}}$  (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção ou quantidade máxima de adsorbato que pode ser retida no adsorvente e  $K_L$  é a constante de Langmuir.

O modelo de Freundlich por sua vez está representado pela equação 03:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 03})$$

Onde:  $K_F$  é a constante de Freundlich da adsorção e  $1/n$  é a constante de heterogeneidade superficial relacionada à intensidade da adsorção (LI *et al.*, 2010).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise elementar e da análise imediata (percentuais de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) para o adsorvente celulósico tratado, estão apresentados na Tabela 1 a seguir.

**Tabela 1** - Caracterização físico-química do adsorvente celulósico (pó do bagaço de coco tratado).

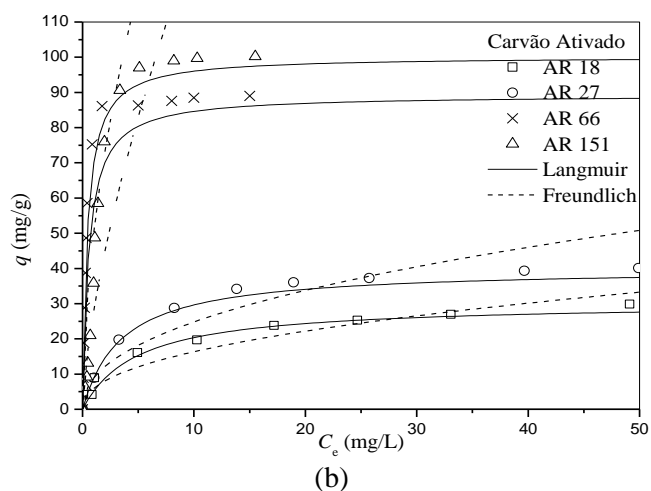
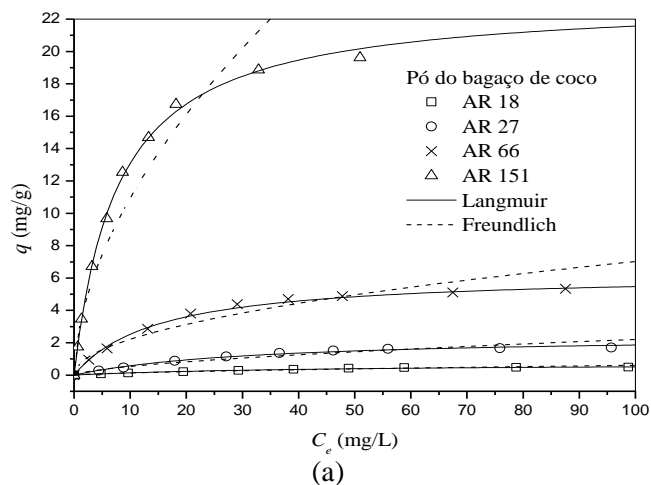
Parâmetros	Análise imediata				Análise elementar			
	Umidade %	Materiais voláteis %	Carbono fixo %	Cinzas %	C %	H %	N %	O %
Valores	5,78	72,6	20,8	0,72	44,2	4,84	0,85	50,1

As principais propriedades físico-químicas e texturais do material mesoporoso Al-MCM-41 estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Caracterização físico-química e textural para o adsorvente mesoporoso Al-MCM-41.

Parâmetros	Si/Al	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$a_0$ (Å)	$d_{poro}$ (Å)	Acidez superficial (mmol NH <sub>3</sub> /g)
Valor	10	569,3	33,4	32,4	0,45

Os dados obtidos nos estudos de equilíbrio para os diversos sistemas em estudo relativos a adsorção dos azo corantes Acid Red estão apresentadas na Figura 2 a seguir.



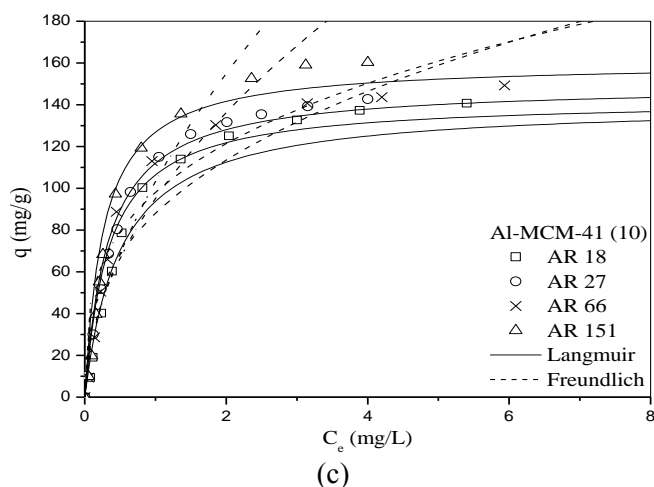


Figura 2 – Isotermas de equilíbrio a 30 °C para os azo corantes AR 18, AR 27, AR 66 e AR 151 nos adsorventes selecionados: (a) pó da casca de coco, (b) carvão ativado e (c) material Al-MCM-41.

A Tabela 3 apresenta os correspondentes parâmetros de equilíbrio a 30 °C obtidos a partir das isotermas de adsorção dos corantes sobre os adsorventes: pó do bagaço de coco (resíduo celulósico), carvão ativado comercial e material mesoporoso Al-MCM-41(Si/Al =10).

**Tabela 3** – Parâmetros da isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção a 30 °C dos azo corantes Acid Red sobre os diferentes adsorventes em estudo.

Adsorvente	Corante	Langmuir			Freundlich		
		$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	$K_F$	$1/n$ (L/g)	$R^2$
Pó do bagaço de coco	AR 18	0,73	0,024	0,997	0,03	0,652	0,975
	AR 27	2,46	0,031	0,995	0,13	0,611	0,941
	AR 66	6,29	0,067	0,996	0,70	0,501	0,935
	AR 151	23,2	0,129	0,999	3,03	0,561	0,932
Carvão Ativado	AR 18	30,3	0,20	0,987	5,92	0,441	0,935
	AR 27	40,1	0,28	0,999	8,88	0,445	0,920
	AR 66	89,3	1,81	0,919	50,1	0,54	0,728
	AR 151	100,2	2,30	0,940	27,9	0,678	0,828
Al-MCM-41	AR 18	140,8	1,99	0,933	87,9	0,368	0,884
	AR 27	142,4	2,95	0,998	96,4	0,519	0,918
	AR 66	149,3	2,99	0,974	98,1	0,307	0,897
	AR 151	160,3	3,79	0,950	103,1	0,587	0,861

A análise Tabela 1 mostrar que ambos os modelos apresentaram boas correlações, sendo o de Langmuir o mais adequado para a representação do equilíbrio de adsorção, com coeficientes de correlação superiores a 0,91, o que, em termos, permite inferir que a adsorção acontece prioritariamente em sítios específicos na superfície do adsorvente e apenas uma molécula de corante pode ser adsorvida por cada sítio (Dotto *et al.*, 2011).

A modelagem da isoterma de Langmuir para a adsorção dos corantes foi mais promissora para o sistema Al-MCM-41/Ar 151, correspondente a valores de capacidade máxima de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) de 160,3 mg/g, superiores aos obtidos com o carvão ativado ( $q_{m\acute{a}x} = 100,2$  mg/g) e com o resíduo celulósico ( $q_{m\acute{a}x} = 23,2$  mg/g).



Em geral, o parâmetro de Freundlich  $1/n$  foi sempre menor que a unidade, o que mostra que todos os sistemas adsorptivos (corantes/adsorventes) são favoráveis à adsorção. Para todos os adsorventes as capacidades adsorptivas dos corantes obedeceram à seguinte ordem: AR 151 > AR 66 > AR 27 > 18. Estes resultados confirmam uma adsorção controlada pelas características de acidez e largos poros do adsorvente e pela hidrofobicidade da estrutura molecular do poluente.

## 6. CONCLUSÕES

Os materiais empregados mostraram-se adsorventes eficientes na remoção em meio aquoso de poluentes orgânicos do tipo corantes industriais, com exceção do pó do bagaço de coco tratado que alcançou baixos valores de capacidade máxima adsorvida, provavelmente em decorrência das baixas forças de atração covalentes entre os grupos polares do adsorbato ( $-N=N-$ ,  $-SO_3-$  e  $-C=C-$ ) e as cadeias oxigenadas da celulose que predominam na composição do adsorvente. Apesar disso é importante considerar os aspectos de sustentabilidade ambiental associado ao seu uso.

Em geral pode-se destacar que o uso de materiais mesoporosos como adsorvente mostrou-se promissor e deve ser amplamente estudado, de modo a otimizar processos de remoção dos corantes industriais para aplicações futuras.

A adsorção a temperatura ambiente mostrou a seguinte ordem de eficiência: AR 151 > AR 66 > AR 27 > 18, o que confirma uma adsorção controlada pelas características de acidez, dimensão de poros do adsorvente e pela hidrofobicidade da estrutura da molécula corante.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) e Tecnológico e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo auxílio financeiro concedido durante a execução do trabalho.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr. C. L.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.108, p. 213-222, 2008.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834–10843, 1992.

BULUT, E.; OZACAR, M.; ŞENGİL, A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 234–246, 2008.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, p. 1193-1199, 2011.

ELKADY, M. F.; IBRAHIM, A. M.; ABD EL-LATIF, M. M. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using egg shell biocomposite beads. **Desalination**, v. 278, p. 412–423, 2011.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 131-140, 2002.



HARTMANN, M. Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. **Chemistry of Materials**. 17, 4577-4593, 2005.

IMAI, H.; MUTO, S. Relationship between mesostructures and pH conditions for the formation of silica-cations surfactant complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95 p. 200-205, 2006.

LI, Q.; YUE, Q. Y.; SU, Y.; GAO, B. Y., SUN, H. J. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 289-497, 2010.

OZCAN, A.; OZCAN, S. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 252-259, 2005.

QU, B.; ZHOU J.; XIANG, X.; ZHENG, C.; ZHAO, H.; ZHOU X. Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 704-709, 2008.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 21-26, 2006.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAUJO, F. B. S.; NORÕES, E. R. V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical (Comunicado Técnico), p. 6, 2001.

RU, J; HUAYUE, Z; XIAODONG, L; Ling, X. Visible light photocatalytic decolourization of C. I. Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 537-542, 2009.

SAYARI, A. Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. **Chemistry of Materials**. 8, 1840-1852, 1996.

TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis, **Microporous and Mesoporous Materials**. 77, 1-45, 2005.