

## II-279 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE AZO CORANTES ACID RED USANDO RESÍDUO CELULÓSICO E CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTES

**Ygor Dantas Furtado<sup>(1)</sup>**

Graduando em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará. Bolsista de Iniciação Científica do CNPq.

**Mayara de Sousa Oliveira<sup>(2)</sup>**

Graduada em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – PGTGA/IFCE. Professora do IFCE – Campus Quixadá.

**Antônio Hermes de Sousa Castro<sup>(3)</sup>**

Graduado em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – PGTGA/IFCE.

**Glória Maria Marinho Silva Sampaio<sup>(4)</sup>**

Professora doutora do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA.

**Rinaldo dos Santos Araújo<sup>(5)</sup>**

Professor doutor do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua João Gentil, 473, ap 201 - Benfica - Fortaleza - CE - CEP: 60020-100 - Brasil - Tel: (85) 8852-9095 - e-mail: ygord.furtado@gmail.com

### RESUMO

O presente trabalho estudou o comportamento cinético da adsorção dos azo corantes Acid Red 18 (AR 18), Acid Red 27 (AR 27), Acid Red 66 (AR 66) e Acid Red 151 (AR 151) sobre adsorvente celulósico e carvão ativado. O adsorvente celulósico foi obtido através de tratamentos físicos e químicos a partir da casca de *Cocos nucifera*. O carvão ativado comercial utilizado foi cedido pela FLUKA Analytical. A modelagem cinética foi realizada para as equações de Lagergren de pseudo primeira e segunda ordens. Os resultados obtidos mostraram que o modelo de pseudo segunda ordem produz melhor ajuste dos dados de adsorção dos azos corantes sobre os adsorventes estudados. Particularmente, os valores da constante cinética de pseudo segunda ordem  $k_2$  (g/mg.min) obedeceram a sequência: AR 151 > AR 66 > AR 18 > AR 27. Em geral, as capacidades de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foram maiores para o sistema: adsorvente/corante AR 151, correspondente a valores de 40,2 mg/g para o carvão ativado e de 6,98 mg/g para o resíduo celulósico.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Cinética, Azo Corantes, Adsorvente Celulósico, Carvão Ativado.

### INTRODUÇÃO

No contexto atual, a indústria têxtil é responsável por um volumoso descarte de efluentes que contêm substâncias de difícil remoção, como os corantes (WANG e ZHU, 2007). Dentre os corantes sintéticos utilizados nos processos de tingimento se destacam os azo corantes, os quais representam cerca 60 % dos corantes comercializados mundialmente (SUKUMAR, SIVASAMY e SWAMINATHAN, 2009).

Azo corantes são compostos orgânicos extremamente nocivos ao homem e ao meio ambiente, já que apresentam um elevado potencial carcinogênico e impedem a atividade fotossintética aquática (RU et al., 2009, WANG et al., 2010).

Os corantes são complicadores nos sistemas convencionais de tratamento por apresentarem elevada recalcitrância, estabilidade a luz, ao calor e as agentes oxidantes convencionais (KARAOĞLU, DOĞAN e ALKAN, 2010).

Em busca de novas técnicas de tratamento de efluentes despontam as tecnologias de adsorção, pois estas se apresentam como uma operação relativamente simples e com resultados satisfatórios, além de que, essa técnica permite que se possa recuperar o corante e o adsorvente (VASQUES et al., 2011).

O carvão ativado é um adsorvente largamente utilizado em processos industriais, em função na maioria dos casos dos resultados satisfatórios que são obtidos. Porém, existem desvantagens quando se destacam os fatores econômicos de sua utilização, pois o mesmo é relativamente caro (BULUT et al., 2008).

Em busca de novos adsorventes de baixo custo que possam ser utilizados na remoção de poluentes em solução aquosa, destaca-se o emprego de materiais não convencionais, como os resíduos celulósicos. Na literatura alguns adsorventes celulósicos já vêm sendo utilizados em diferentes processos adsorptivos, como é o caso da casca do arroz (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.

Neste contexto este trabalho visa avaliar a cinética de adsorção a 30° C dos azo corantes AR 18, 27, 66 e 151 usando como adsorventes o resíduo celulósico da casca de coco e o carvão ativado comercial.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### • Adsorvente Celulósico

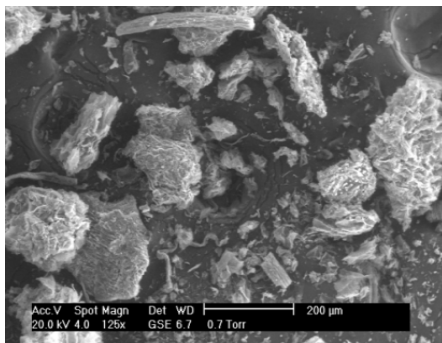
Tratamento Físico: De acordo com Rosa et al. (2004), as cascas de coco verde (*Cocos nucifera*) foram tratadas para utilização como adsorvente celulósico, passando por três etapas de beneficiamento para obtenção do pó e da fibra. Na primeira etapa, a casca de coco é cortada e triturada por um rolo de facas fixas. Durante a segunda etapa ocorre extração da umidade, cerca de 85 %, via compressão mecânica. Já 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 % de pó e 7,5 % de fibra, em relação à matéria-prima.

O pó bruto foi inicialmente 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) é designada de pó do bagaço da casca de coco in natura.

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, sob agitação constante (120 rpm), durante intervalo de 24 horas. Em seguida, a amostra foi filtrada a vácuo, lavada com 180 mL de água destilada, 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 32-60 Mesh (0,500 - 0,250 mm) é designada genericamente de pó do bagaço da casca de coco tratado quimicamente.

A Figura 1 apresenta a morfologia da superfície do adsorvente celulósico tratado obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio eletrônico Philips modelo XL-30.



**Figura 1: Micrografia da superfície do pó de bagaço da casca de coco tratado com HCl 1M.**

Na Figura 1 observa-se uma estrutura bastante heterogênea o que pode ser atribuído ao processo de tratamento ácido ao qual o material foi submetido e à rigorosa agitação mecânica empregada para favorecer o contato com a solução ácida. Estes procedimentos tendem a aumentar o número de poros na superfície do adsorvente, favorecendo o processo adsorptivo.

Na Tabela 1 a seguir estão apresentados os resultados da análise elementar (teores percentuais de C, N, H e O) e da análise imediata (percentuais de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) para o pó do bagaço de coco (adsorvente celulósico).

**Tabela 1: Caracterização físico-química para o pó do bagaço de coco tratado.**

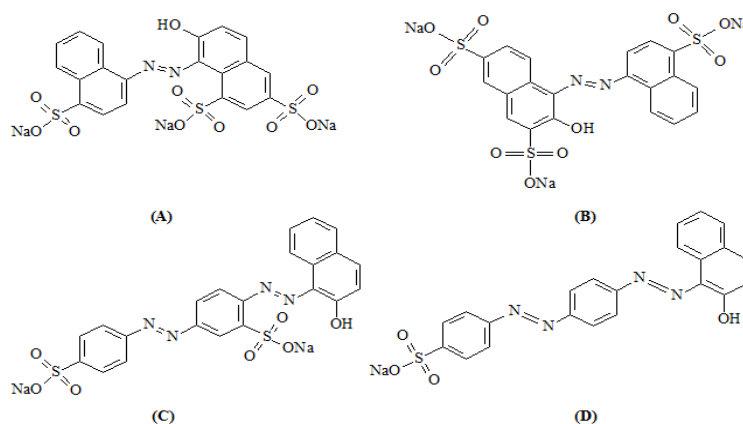
Análise imediata				Análise elementar			
Umidade %	Materiais voláteis %	Carbono fixo %	Cinzas %	C %	H %	N %	O %
5,78	72,6	20,8	0,72	44,2	4,84	0,85	50,1

#### • Carvão Ativado

O carvão ativado comercial utilizado foi fornecido pela FLUKA Analytical e segundo a ficha técnica do fabricante apresenta diâmetro médio de poro de 8 nm, área superficial de 1200 m<sup>2</sup>/g e tamanho de partícula ≤ 40 µm.

#### • Azo corante

Experimentalmente para os ensaios cinéticos foram utilizadas soluções sintéticas de concentração 20 mg/L dos azo corantes AR 18, AR 27, AR 66 e AR 151. Na Figura 2 a seguir estão representadas as estruturas moleculares dos corantes utilizados neste estudo.



**Figura 2: Estruturas moleculares dos azo corantes: (A) AR 18, (B) AR 27, (C) AR 66 e (D) AR 151.**

#### • Ensaios cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados à temperatura de 30 °C sob agitação de 150 rpm em erlenmeyeres de 125 mL contendo 0,02 g de carvão ativado ou 0,10 g de adsorvente celulósico em 40 mL de solução aquosa dos corantes. O tempo de contato adotado foi de 60 minutos para o carvão ativado e de 120 minutos para o resíduo celulósico. Em intervalos de tempos pré-determinados foram retiradas alíquotas de cada sistema, as quais foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis modelo Thermo Scientific Genesys 10 UV empregando os comprimentos de onda (λ) de 505 nm para o AR 18, 520 nm para o AR 27 e 510 nm para as espécies AR 66 e 151. As cinéticas de adsorção foram obtidas segundo os modelos de Lagergren de pseudo primeira e segunda ordens descritos em sua forma linear a partir das Equações 1 e 2 a seguir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq.1})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

(Eq.2)

Onde:  $q_e$  é a quantidade de adsorbato no equilíbrio (mg/g),  $q_t$  (mg/g) é a quantidade adsorvida em um tempo  $t$ ,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem e  $k_2$  (g/mg min) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem.

## ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

Os dados experimentais das cinéticas de adsorção dos azo corantes Acid Red sobre os dois adsorventes estudados e os parâmetros cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem de Lagergren estão apresentados, respectivamente, na Figura 3 e Tabela 2 a seguir.

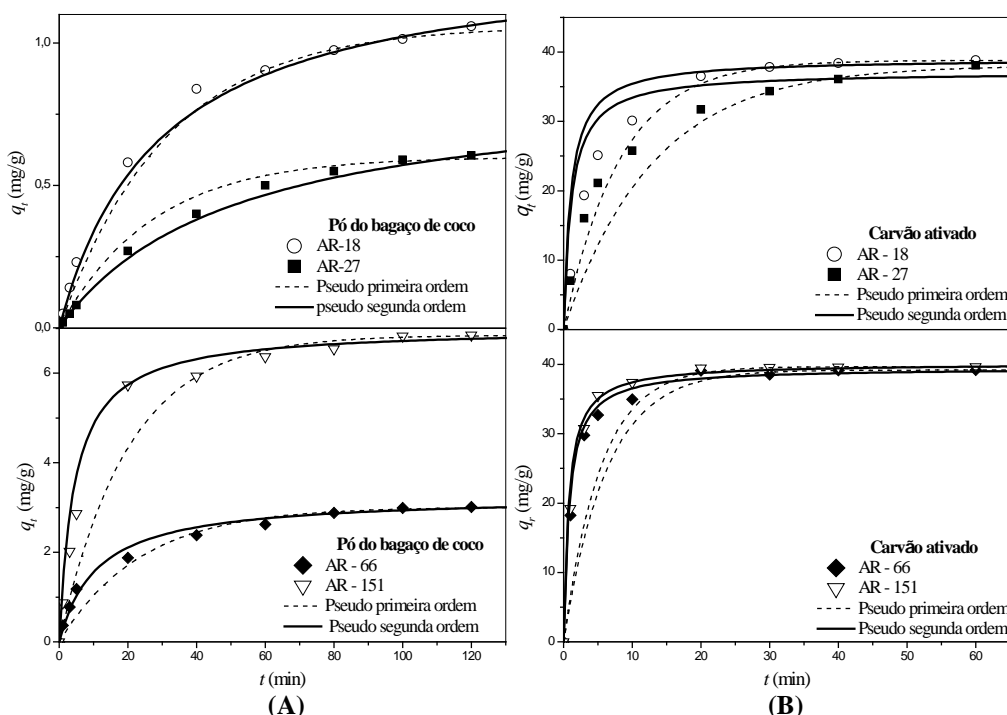


Figura 3: Cinética de adsorção a 30 °C dos azo corantes AR18, 27, 66 e 151 sobre adsorbente celulósico (A) e sobre carvão ativado comercial (B).

Tabela 2: Parâmetros cinéticos 30 °C para a adsorção dos azo corantes Acid Red sobre pó do bagaço de coco (adsorbente celulósico) e carvão ativado.

Adsorbente	Modelos	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
	Corante	$q_{e1}$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e2}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg.min)	$R^2$
Celulose	AR 18	1,06	0,032	0,988	1,32	0,025	0,999
	AR 27	0,61	0,037	0,952	0,86	0,023	0,996
	AR 66	3,01	0,042	0,960	3,26	0,028	0,996
	AR 151	6,85	0,051	0,905	6,98	0,032	0,997
Carvão ativado	AR 18	38,8	0,122	0,836	39,1	0,026	0,993
	AR 27	38,1	0,077	0,738	37,2	0,024	0,991
	AR 66	39,2	0,159	0,924	39,5	0,031	0,999
	AR 151	39,7	0,186	0,952	40,2	0,034	0,999

A análise dos dados de equilíbrio e cinética de adsorção mostraram que o carvão ativado foi o adsorbente mais promissor na remoção dos azo corantes em estudo, alcançando elevados níveis de capacidade adsorptiva ( $q_{e2}$ ,

mg/g), as quais variaram entre 37 e 41 mg/g para os corantes estudados. No caso do resíduo celulósico os valores variaram entre 0,8 e 7,0 mg/g.

Entre os corantes, verifica-se que a cinética e equilíbrio de adsorção são mais favoráveis para o corante AR 151 em ambos os adsorventes, com valores de  $q_e$  (mg/g) e  $k$  (g/mg.min) mais significativos para a o carvão ativado. Para os sistemas adsorventes estudados, o modelo de pseudo segunda ordem produziu o melhor ajuste experimental ( $R^2 > 0,99$ ) com valores de  $k_2$  (g/mg.min) obedecendo a ordem: AR 151 > AR 66 > AR 18  $\geq$  AR 27.

Do ponto de vista mecanístico a adsorção foi favorecida pelo aumento dos grupos azos na estrutura, pelo menor efeito de impedimento estérico e pela redução do número de ânions sulfonatos na molécula, o qual em geral promove a maior dispersão do composto na fase aquosa em detrimento à superfície do adsorvente, notadamente hidrófoba (ANBIA e SALEHI, 2012).

## CONCLUSÕES

Em geral, o carvão ativado mostrou-se um adsorvente mais eficiente na remoção em meio aquoso dos azo corantes Acid Red alcançando capacidades adsorptivas entre 37 e 41 mg/g. Nas mesmas condições com o adsorvente celulósico os valores variaram apenas entre 0,6 e 7,0 mg/g que pode está relacionado ao menor volume de poros e área superficial deste adsorvente. Por outro lado, considera-se promissora a adsorção do azo corante AR 151 sobre o pó do bagaço de coco (~ 6,9 mg/g) em função do ganho ambiental desta aplicação.

Do ponto de vista cinético a velocidade encontrada variou na ordem: AR 151 > AR 66 > AR 18  $\geq$  AR 27, o que sugere uma adsorção controlada pelo aumento dos grupos azos na estrutura, pelos menores impedimentos estéricos estruturais e pela redução do número de ânions sulfonatos na molécula, fatores que em geral favorecem a interação com a superfície hidrófoba do adsorvente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANBIA, M.; SALEHI, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes and Pigments*, v. 94, n. 2, p. 1-9, 2012.
2. BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, n. 3, p. 234-246, 2008.
3. KARAOĞLU, M. H.; DOĞAN, M.; ALKAN, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*, v. 256, n. 27, p. 154-165, 2010.
4. 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. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.
5. NOGUEIRA, M. I. C.; Tratamentos adsorptivos e de oxidação avançada de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em solução aquosa. Fortaleza, 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Ceará, 2009.
6. 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.
7. 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, n. 32, p. 537-542, 2009.
8. SUKUMAR, M.; SIVASAMY, A.; SWAMINATHAN, G. In situ biodecolorization kinetics of Acid Red 66 in aqueous solutions by *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 95, p. 660-663, 2009.
9. VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U.; VALLE, J. A. B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 245-252, 2011.
10. WANG, Y. Q.; ZHANG, H. M.; TANG, B. P. The interaction of C.I. acid red 27 with human hemoglobin in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 100, p. 76-83, 2010.
11. WANG, S.; ZHU, Z. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*, v. 75, n. 5, p. 306-314, 2007.