

## II-359 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO DO CONGO EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO ZEÓLITA Y E MATERIAL AI-MCM-41

**Zuleika Bezerra Pinheiro<sup>(1)</sup>**

Tecnólogo em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Mestrando em Tecnologia e Gestão Ambiental no IFCE.

**Maria Ionete Chaves Nogueira**

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará, Mestre em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará. Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

**Kelly Rodrigues**

Engenheira Civil. Doutora Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC-USP). Professora da Área de Química e Meio Ambiente e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do IFCE.

**Glória Maria Marinho Silva**

Farmacêutica. Bioquímica. Doutora em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP. Professora da Área de Química e Meio Ambiente e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do IFCE

**Rinaldo dos Santos Araújo**

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Especialista em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutor em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Treze de Maio, 2081 - Fátima - Fortaleza - Ceará - CEP: 60040-531 - Brasil - Tel: +55 (85) 8605-5717 - Fax: +55 (85) 3307-3600 - e-mail: [zuleika.cefetce@yahoo.com.br](mailto:zuleika.cefetce@yahoo.com.br)

### RESUMO

O presente trabalho objetivou-se em comparar a eficiência de material mesoporoso (Al-MCM-41) e Zeólita Y convencional na remoção em meio aquoso sintético do corante industrial ácido vermelho do congo. A modelagem do equilíbrio segundo a isoterma de Langmuir permitiu estimar os valores de capacidades de adsorção ( $q_{max}$ ) do corante sobre os materiais estudados, os quais foram de 8,18 mg/g para a adsorção em Zeólita Y e 178,57 mg/g em material Al-MCM-41 a 25 C°. Os resultados obtidos indicam um mecanismo de adsorção fortemente relacionado às interações entre os elétrons  $\pi$  e grupos cromóforos da molécula corante e os sítios superficiais ácidos da estrutura mesoporosa (-SiOH e -AlOH).

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Corante, Zeólita Y, MCM-41.

### INTRODUÇÃO

O crescimento do setor têxtil tem trazido muitos benefícios à população, proporcionando considerável melhoria na qualidade de vida em nosso país e no mundo, com a geração de novos empregos e aumento do poder aquisitivo de compra da população. Entretanto, este setor tem levado ao surgimento de novos compostos orgânicos sintetizados e continuamente introduzidos em grandes quantidades no meio ambiente, interrompendo assim, o equilíbrio natural e acarretando a uma ameaça dos ecossistemas (KOLPIN et al., 2002).

O tratamento de efluentes contendo corantes é uma preocupação crescente devido ao visível impacto estético de um lançamento colorido sobre um corpo hídrico receptor, bem como a possíveis problemas de toxicidade. À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente, a efetividade e dos processos de tratamento se tornam mais importantes (KAMMRADT, 2004).

Algumas tecnologias têm sido desenvolvidas visando a remoção de cor dos efluentes têxteis e conseqüentemente uma melhoria nas condições de vida das populações através da proteção do meio ambiente e controle da poluição (LEAL, 2003).

As técnicas de adsorção tornaram-se mais populares recentemente devido a sua eficiência na remoção de poluentes muito estáveis para remoção por métodos convencionais. A adsorção produz um produto de alta qualidade, e é em geral um processo economicamente viável.

A remoção de cor é resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, sendo influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como, interação corante/adsorvente, área superficial de adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (ROBINSON, 2001).

Dessa forma o presente estudo teve com objetivo, comparar o potencial do MCM-41 dopado com alumínio, Al-MCM-41 e da zeólita comercial (Y) na remoção do corante ácido vermelho do congo em solução aquosa. Os resultados experimentais de equilíbrio foram modelados segundo as isothermas de Langmuir e Freundlich a fim de se determinar os parâmetros fundamentais de adsorção visando aplicações futuras.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### ADSORVENTES

O material mesoporo Al-MCM-41(10) foi sintetizado por Araújo et al. através do método sol-gel em meio alcalino (pH = 10). Após envelhecimento no licor de síntese, os cristais foram filtrados, lavados e secos, e finalmente calcinado à temperatura de 550 °C em ar por 4 a 6h para remover o surfactante aminado. Estudos de estabilidade térmica e hidrotérmica deste material em vapor de água, por 3 h a 550-650°C, mostraram pequenas perdas de alumínio, as quais não alteraram significativamente a cristalinidade e a estrutura dos poros. O valor entre parênteses representa a razão sílica/alumínio na estrutura.

A zeólita Y comercial (razão Si/Al = 1,5) foi fornecida pela Degussa e apresenta propriedades particulares, como acidez de 0,08 mmol *n*-butilamina/g e dimensão de poros de 7,3 Å.

### ADSORBATO

Experimentalmente foi utilizado um corante ácido tipo vermelho do Congo como adsorbato para verificar a seletividade da adsorção em Al-MCM-41 e zeólita Y, em termos da estrutura porosa e da densidade da carga da superfície. Na Figura 1 está representada a estrutura molecular do corante utilizado neste estudo.

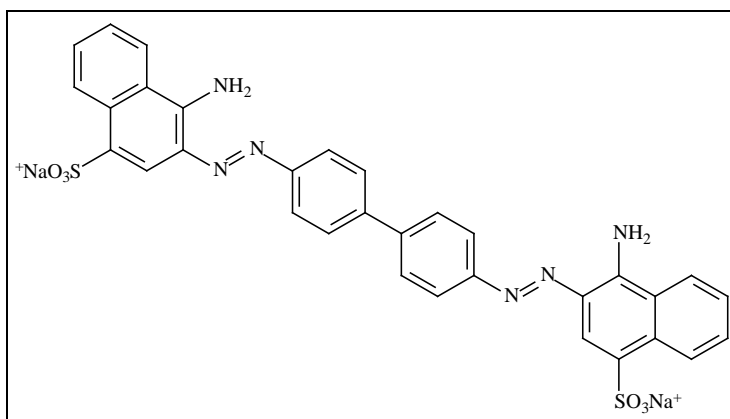


Figura 1 – Estrutura molecular do corante: vermelho do Congo.

### ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção do corante em solução aquosa (equilíbrio e cinética) foram realizados conforme a metodologia de banho finito para os adsorventes Al-MCM-41(10) e zeólita Y. A solução aquosa sintética do corante foi preparada com água destilada e possui valor de pH inicial de aproximadamente 6,0. No experimento de equilíbrio de adsorção foi utilizado cerca de 0,020 g de Al-MCM-41(10) e 0,040g de zeólita Y para 20 mL de solução de vermelho do congo na faixa de concentração entre 0 e 200 mg/L. No estudo cinético foram utilizados erlenmeyers padronizado de 125 mL com 20 mL de cada solução do corante usando a mesma proporção (p/v) adotada no estudo de equilíbrio. Em intervalos de tempos pré-determinados foram retiradas

alíquotas de aproximadamente 0,5 mL para os ensaios com Al-MCM-41(10) e alíquotas de aproximadamente 1 ml para os ensaios com zeólita Y. Experimentos preliminares revelaram que é necessário um tempo de 30 minutos para que se alcance o equilíbrio a temperatura ambiente (25 °C) sob agitação de 150 rpm. As análises das concentrações de vermelho do congo foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência empregando uma coluna C18, fase móvel constituída de uma mistura de 70% metanol/ 30% água, modo isocrático e comprimento de onda de 500 nm. A capacidade de adsorção ( $q$ ) dos corantes foi calculada usando a equação 1 a seguir:

$$q = \frac{V\Delta C}{m}$$

equação (1)

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

Isotermas de adsorção foram levantadas às temperaturas de 25, 40 e 55°C e os resultados obtidos foram modelados segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente descritas a partir das equações 2 e 3 a seguir. Particularmente, a isoterma de Freundlich é freqüentemente utilizada para descrever equilíbrio de adsorção em sistemas com superfície heterogênea assumindo que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} \times K_L} + \frac{C_e}{q_{máx}}$$

equação (2)

Onde:  $q_e$  é a concentração no equilíbrio do corante sobre o adsorvente,  $C_e$  é a concentração no equilíbrio do adsorbato na solução,  $q_{máx}$  é a capacidade máxima adsorvida na fase adsorvente e  $K_L$  é a constante de adsorção de Langmuir. Em termos gerais a constante de Langmuir,  $K_L$ , representa uma medida da afinidade entre o adsorvente e o adsorbato.

$$q = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

equação (3)

Onde:  $q$  é a quantidade de adsorbato adsorvida por g de adsorvente,  $K_F$  é a constante de adsorção específica,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio adsorbato/adsorvente e  $n$  é a constante do modelo relacionada à heterogeneidade do sistema.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O material mesoporoso foi devidamente caracterizado segundo as técnicas usuais de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), adsorção de  $N_2$  a 77 K ( $S_{BET}$ ) e acidez superficial usando adsorção com base (amônia gasosa). A sílica mesoporosa, Al-MCM-41(10) possui área superficial de 570,2 m<sup>2</sup>/g, parâmetro de rede ( $a_0$ ) de 33,4 Å, diâmetro de poro de 32,4 Å e acidez superficial (Brönsted + Lewis) de 1,08 mmol  $NH_3$ /g. Detalhes da caracterização podem ser vistos em Araújo et al., (2008).

As isotermas de adsorção para o corante vermelho do congo no material Al-MCM-41(10) e para a zeólita Y estão apresentadas nas Figuras 2 e 3 a seguir.

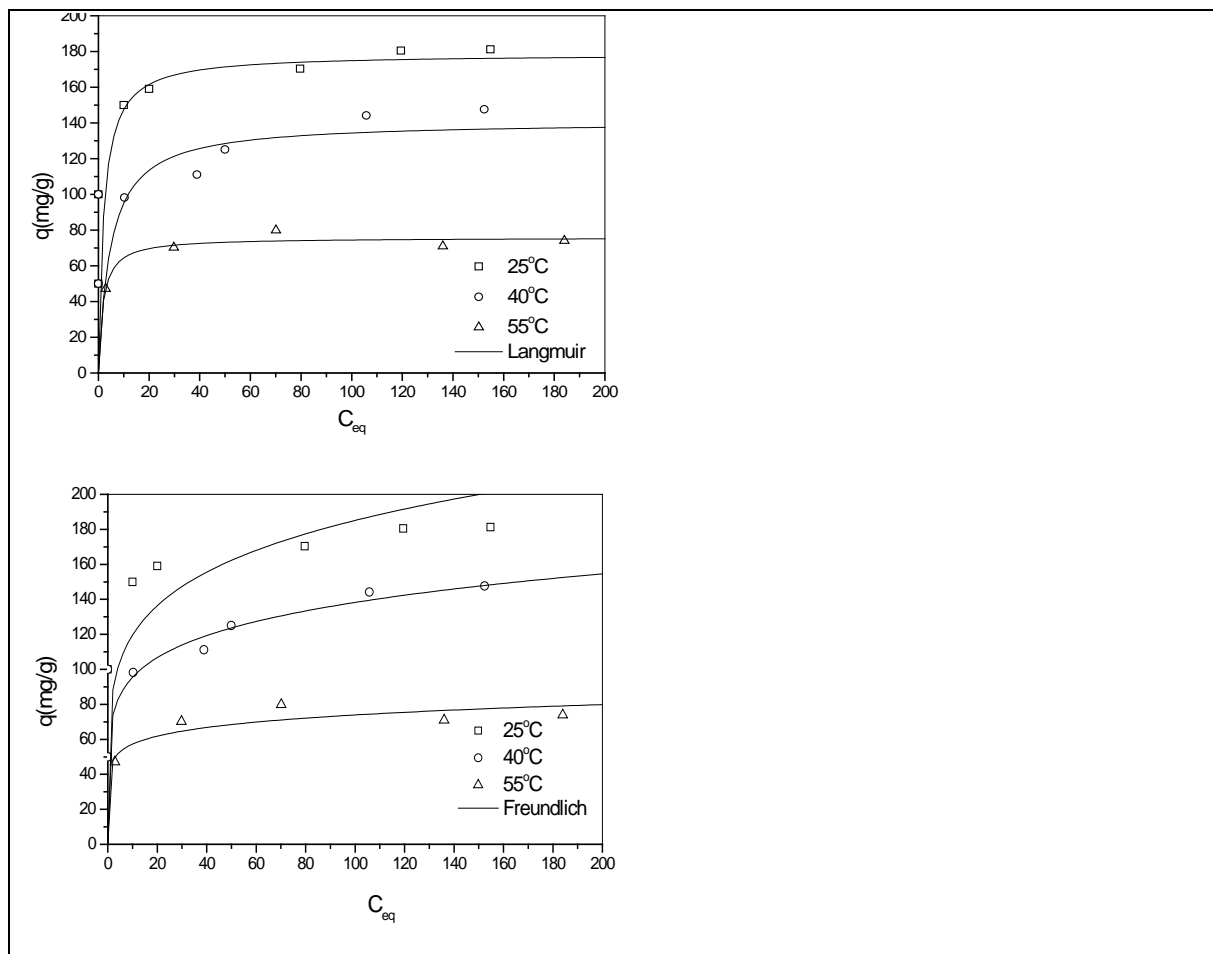
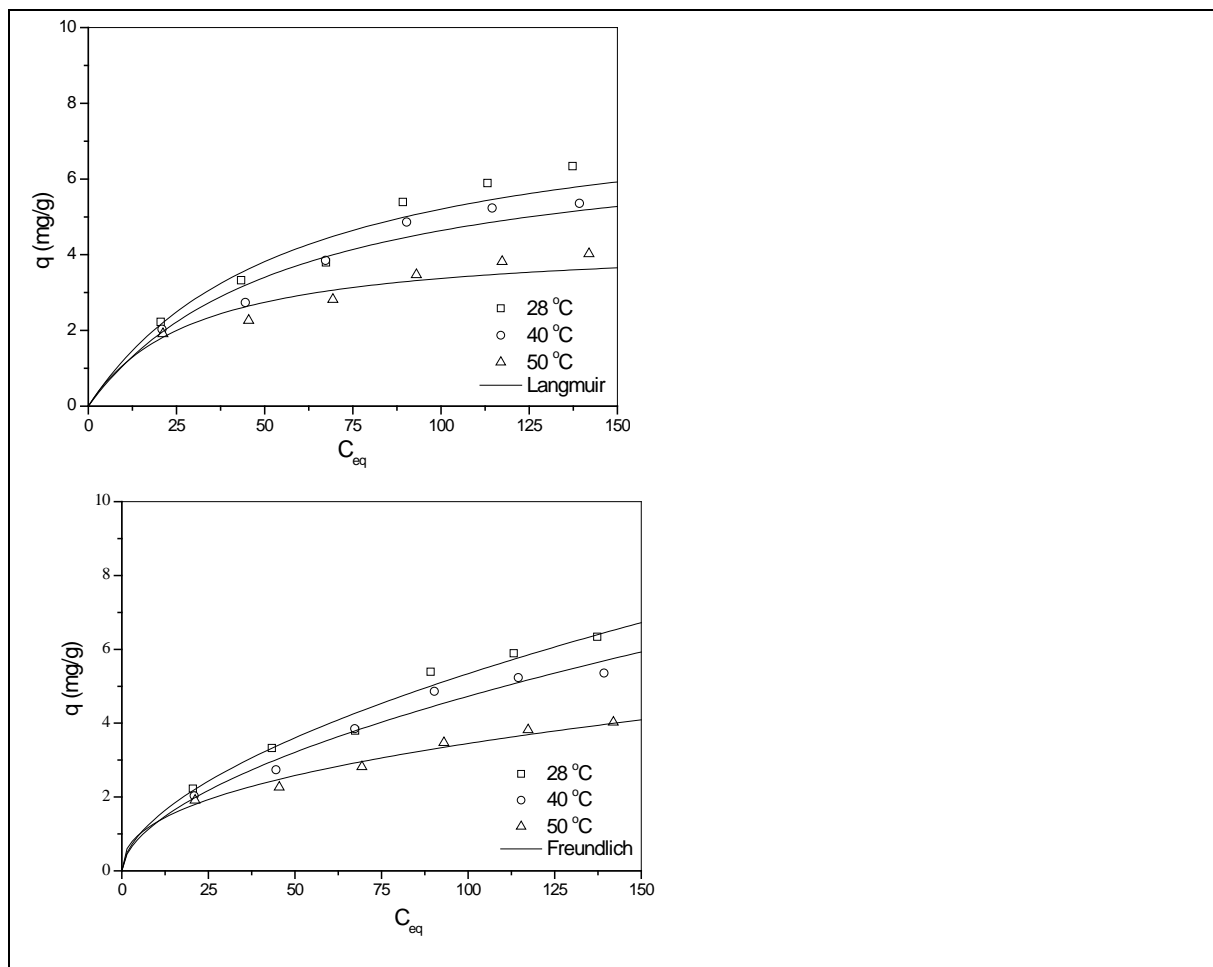


Figura 2 – Isotermas de adsorção para o corante vermelho do congo sobre material Al-MCM-41(10) a diferentes temperaturas.



**Figura 3 – Isotermas de adsorção para o corante vermelho do congo sobre zeólita Y a diferentes temperaturas.**

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de equilíbrio obtido a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante vermelho do congo sobre a peneira molecular Al-MCM-41(10) e zeólita Y nas diferentes temperaturas investigadas.

**Tabela 1 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção em meio aquoso do corante vermelho do congo sobre adsorvente zeolítico Y e material mesoporoso Al-MCM-41.**

Sistema		T (°C)	$K_L$	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	$K_F$	$n$
Adsorbato	Adsorvente					
Vermelho do Congo	Zeólita Y	25	0,017	8,18	0,391	1,76
		40	0,018	7,27	0,361	1,79
		55	0,034	4,37	0,521	2,39
	Al-MCM-41(10)	25	0,471	178,57	77,26	5,27
		40	0,211	140,84	65,89	6,21
		55	0,571	75,76	44,34	9,01

De acordo com os dados obtidos foi possível observar capacidades adsorptivas que decrescem com o aumento da temperatura para ambos os adsorventes, indicando a natureza exotérmica do processo adsorptivo. Os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  são bastante superiores para o material Al-MCM-41(10), o que evidencia a importância do sistema de canais largos ou mesoporosos na eficiência da remoção.

No caso particular da zeólita Y as limitações difusionais impostas pela pequena abertura de poros desfavorecem fortemente a adsorção. Em geral, os valores de adsorção são elevados e similares aos observados por Juang et al., (2006).

## **CONCLUSÕES**

O Material Al-MCM-41 empregado mostrou-se um adsorvente eficiente na remoção de poluentes orgânicos tipo corantes industriais em meio aquoso quando comparado com o material zeolítico. A princípio, os resultados obtidos indicam um mecanismo de adsorção fortemente relacionado às interações entre os elétrons  $\pi$  e demais radicais da estrutura do corante e os sítios ácidos da superfície mesoporosa. No caso da zeólita Y as limitações difusionais decorrentes da pequena abertura de poros inviabilizam o seu uso como adsorvente de corantes têxteis. Os dados de equilíbrio de adsorção foram razoavelmente descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade máxima de adsorção do corante a 25°C foi de 178,6 mg/g quando se utilizou a espécie mesoporosa. Este valor pode ser considerado bastante promissor para este tipo de aplicação.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. ARAÚJO, R.S., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE Jr, C.L., JIMÉNEZ-LOPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*. v. 108, p. 213-222, 2008.
2. JUANG, L-C.; LEE, WANG, C-C.; LEE, C-K. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. *Chemosphere*, v. 64, p. 1920-1928, 2006
3. KAMMRADT, D. B. Remoção de cor de efluente de tinturarias industriais através de processo oxidativo avançado. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2004.
4. KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B., BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.
5. LEAL, C. C. A. Avaliação da remoção do corante Remazol Black B de efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2003
6. ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 247-255, 2001.