

ESTUDO DA REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO EM MEIOS AQUOSOS POR ADSORÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

L. A. Lima¹; M. F. Mota¹; V. M. M. Ramalho¹; R. S. S. Cunha¹; M. G. F. Rodrigues

1- Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX - CEP: 58429-970,- Campina Grande – PB - Brasil
Telefone: (83) 2101-1488 – Email: liliandradelima@yahoo.com.br

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo sintetizar a peneira molecular mesoporosa MCM-41 e avaliar seu potencial como adsorvente na remoção do corante vermelho reativo. A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada utilizando o tratamento hidrotérmico, por um período de 7 dias. O material obtido foi caracterizado por difração de Raios X e Adsorção física de N₂. No estudo da remoção do corante vermelho reativo foi aplicado um planejamento experimental do tipo fatorial 2² com ponto central, visando avaliar a influência da quantidade de adsorvente e do pH da solução modelo no processo de remoção. Foram desenvolvidos estudos de equilíbrio aos dados obtidos (Isotermas de equilíbrio) aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich. A peneira molecular MCM-41 apresentou melhores resultados na remoção do corante quando combinados níveis superior e inferior para quantidade de adsorvente e pH. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados de equilíbrio em relação ao modelo de Freundlich.

PALAVRAS-CHAVE: Peneira molecular MCM-41; Corante vermelho reativo; adsorção.

ABSTRACT: This study aimed to synthesize the mesoporous molecular sieve MCM-41 and assess its potential as an adsorbent in the removal of reactive red dye. The molecular sieve MCM-41 was synthesized using the hydrothermal treatment for a period of 7 days. The material obtained was characterized by X-ray diffraction and N₂ adsorption. In the study of removal of reactive red dye was applied an experimental planning factorial 2² with central point, to evaluate the influence of the amount of adsorbent and the pH of the solution model in the removal process. Equilibrium studies were developed with data obtained (Isotermas equilibrium) models of Langmuir and Freundlich were applied. The molecular sieve MCM-41 showed the best results in the removal of dye when combined upper and lower levels for the quantity of adsorbent and pH. The Langmuir model the data better adjusted to equilibrium with the Freundlich model.

KEYWORDS: Molecular sieve MCM-41, reactive red dye, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A remoção de corantes dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos

sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias têxteis. A contaminação de rios e lagos com estes compostos provocam, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais. Com suas intensas colorações, os



corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (Guarantini e Zanoni, 2000).

A fim de se solucionar esses problemas várias técnicas têm sido aplicadas para separar os corantes da água, entre elas podemos citar os processos de adsorção. A adsorção baseia-se na passagem da água contaminada por um material adsorvente para separação das fases (Ruthven, 1984). O uso de argilas e zeólitas nesse processo têm sido relatados na literatura (Koroishi et al., 2000; Oliveira et al., 2012), além desses adsorventes as peneiras moleculares (SBA-15 e MCM-41) vem sendo utilizados na remoção de corantes.

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 são conhecidos pela sua peculiar estrutura porosa altamente ordenada com arranjo hexagonal de poros uniforme que lhes confere elevada área superficial específica entre 1000 e 1200 m²/g, dimensões adaptadas de canal entre 1,5 e 10 nm (Ryoo et al., 1998).

Este estudo foi realizado para sintetizar e caracterizar a peneira molecular MCM-41, visando seu potencial como adsorvente para remoção do corante vermelho reativo BF – 4B.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada pelo procedimento de tratamento hidrotérmico, baseada na patente de Melo et al., 2010. A síntese foi conduzida preparando uma solução aquosa, contendo a fonte de sílica (sílica aerosil 200) e de sódio (silicato de sódio), com agitação constante e temperatura de 60 °C. A mistura foi agitada até a completa homogeneidade por 2 horas. Após este período, adicionou-se uma solução contendo o agente direcionador de estrutura brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), a temperatura ambiente e sob agitação por 1 hora.

O gel de composição molar: 1,0 CTMABr:4,0 SiO₂:1 Na₂O:200 H₂O, foi introduzido em um recipiente de teflon com tampa, inserido em uma autoclave de aço inox e aquecido a temperatura de 100° C em estufa, durante um período de 7 dias, controlando-se o pH do gel com ácido acético a cada 24 horas, mantendo-se na faixa de 9-10, até que o mesmo atingisse a estabilidade. O sólido final foi separado do sobrenadante por filtração, lavado com água deionizada e depois, seco em estufa.

2.2. Caracterização

2.2.1. Difração de raios X (DRX):

Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 1,5° a 10°.

2.2.2. Adsorção física de nitrogênio (método de BET): Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics.

2.3. Remoção do Corante Vermelho Reativo

Para avaliar o potencial da peneira molecular MCM-41 como adsorvente do corante Vermelho Reativo BF-4B, foram realizados os experimentos de banho finito variando o pH do meio reacional, que foi ajustado pela adição de ácido sulfúrico 0,1 M e a massa do adsorvente (peneira molecular MCM-41).

Inicialmente foi preparada uma solução a 1000 mg.L⁻¹ do corante vermelho reativo BF-4B, a partir da qual foram realizadas sucessivas diluições, cuja absorbâncias foram analisadas em um aparelho espectrofotométrico (espectrofotômetro UV-1600 Pró-Análise), para obtenção da curva de calibração.

Diluiu-se a solução-mãe para uma concentração de 50 mg.L⁻¹ e realizou-se ensaios em banho finito, sob agitação, à



temperatura ambiente, em um shaker orbital, a 200 rpm durante 24 horas. Em seguida as amostras foram filtradas objetivando a retirada da matéria sólida e o filtrado levado à análise espectrofotométrica visível, utilizando espectrofotômetro UV- 1600 Pró-Análise, para avaliar a quantidade de corante removido.

Para a realização dos experimentos foi utilizada a técnica do planejamento experimental, especificamente o planejamento fatorial 2², com ponto central.

Os valores das variáveis do planejamento para os níveis (+) e (-), e para o ponto central, estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores escolhidos para os níveis (+), (-) e (0).

Variáveis	Níveis		
	-	+	0
Quantidades de adsorvente (g/100ml de solução)	1,0	3,0	2,0
pH	2	6	4

A matriz do planejamento é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Matriz do planejamento.

Ensaio	Quantidade de adsorvente	pH
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

A percentagem de remoção de corante foi calculada através da Equação (1):

$$\% Rem = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (01)$$

Em que, C_{eq} é a concentração final e C_0 a concentração inicial da solução.

2.4. Isotermas de Adsorção

Na obtenção das isotermas de equilíbrio foram utilizados ensaios de banho finito com a mesma relação de MCM-41 e volume de efluente deste (1/100), respectivamente. As concentrações variaram entre 50 e 160 mg.L⁻¹ com pH 2,0 ajustando, sempre que necessário.

3. RESULTADOS

O resultado de difração de raios X da peneira molecular MCM-41 é apresentado na Figura 1.

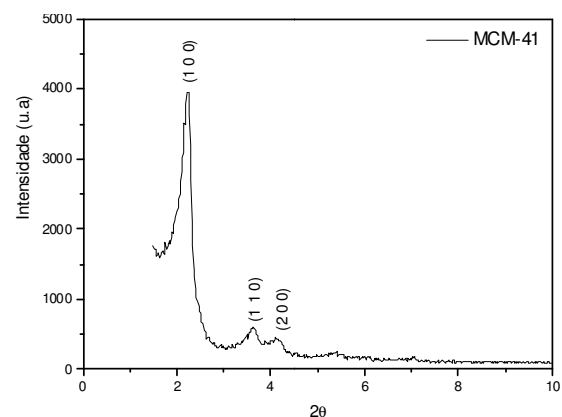


Figura 1. Difratoograma da MCM-41.

Os padrões de DRX da peneira molecular MCM-41 apresentou três picos característicos, um com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (1 0 0) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (1 1 0) e (2 0 0) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito pelos pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Co (Beck et al., 1992). Este padrão de difração indica uma estrutura hexagonal bem ordenada.

O espaçamento interplanar $d_{(1\ 0\ 0)}$ e o parâmetro unitário de célula (a_0) da peneira



molecular mesoporosa foi determinado por meio das equações 02 e 03:

$$d_{(100)} = \lambda/2(\text{sen}\theta) \quad (02)$$

Em que, $d_{(100)}$ é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda da radiação.

$$a_0 = 2d_{(100)}/(3)^{1/2} \quad (03)$$

Em que, a_0 é o parâmetro de cela unitária

Tabela 3. Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das peneiras moleculares MCM-41.

Parâmetro	2 θ	d (nm)	a_0 (nm)
MCM-41	2,2	4,0	4,6

O valor da distância interplanar e do parâmetro de cela unitário apresentado na Tabela 3 estão de acordo com a literatura. Tais parâmetros estão de acordo com os encontrados na literatura (Stucky et al., 1997; Melo et al., 2010).

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C referente à amostra de MCM-41

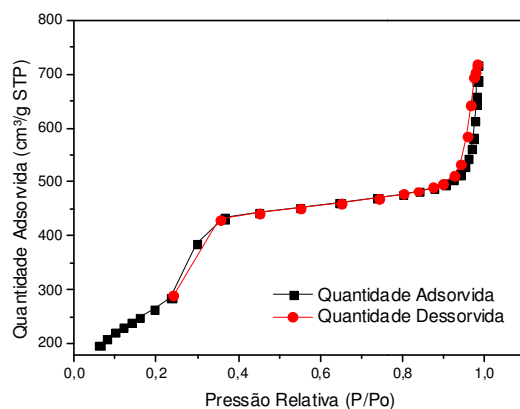


Figura 2. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C da peneira molecular MCM-41.

Pela análise das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (Figura 2), é possível observar que elas são do tipo IV, que é característica de materiais mesoporosos altamente ordenados com estrutura hexagonal e uma larga

distribuição de tamanho, quando se utiliza nitrogênio como adsorbato (Gaydhankar et al., 2006).

Nas isotermas apresentadas, observa-se três regiões: a primeira, dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada, comum a todas as isotermas apresentadas; a segunda região dada entre $P/P_0 = 0,2 - 0,4$. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor em mesoporos primários (Biz et al., 1998). As isotermas apresentam histerese do tipo H1.

Segundo Leofanti et al., 1998, as histereses dos tipos H1, são comportamentos correspondentes a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas de tamanho aproximadamente uniforme ordenadas regularmente. Correspondem também ao modelo de cilindros abertos nas duas extremidades.

E a terceira ($P/P_0 > 0,9$), comum a todas as isotermas, pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (Schmidt et al, 1995), as curvas se tornam assintóticas, comportamento característico de condensação capilar em mesoporos secundários (Gregg e Sing, 1982).

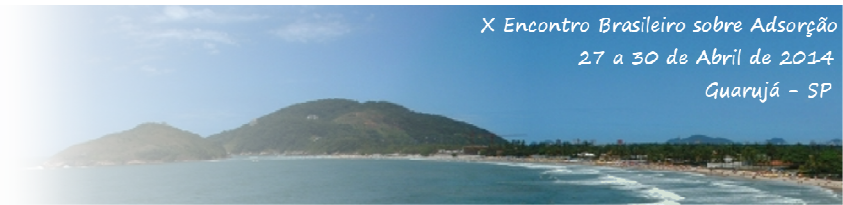
As propriedades texturais obtidas por adsorção de N_2 da peneira molecular MCM-41 são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades texturais da peneira molecular MCM-41.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p^{total} (cm^3/g)	e (nm)
MCM-41	927	1,28	1,6

A peneira molecular MCM-41 apresentou alto valor de área superficial específica, $927 \text{ m}^2/\text{g}$, e um volume total de poros $1,28 \text{ cm}^3/\text{g}$, estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura (Gaydhankar et al., 2006).

A combinação das técnicas, difração de raios X e adsorção física de N_2 , pode-se



calcular a espessura da parede como na referência (Beck et al.,1992). A peneira molecular MCM-41 apresentou valor de espessura de parede de 1,6 nm. Este valor é responsável pela estabilidade hidrotérmica da MCM-41 e está próximo ao encontrado na literatura (Cano et al., 2010).

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de percentagem de remoção do corante vermelho reativo BF-4B pela peneira molecular MCM-41.

Tabela 5. Resultados obtidos do planejamento fatorial 2^2 para o corante Vermelho Reativo BF-4B.

Ensaio	Quantidade de adsorvente (g)/100ml de solução	pH	% Remoção
1	0,25	2	88
2	0,25	6	70
3	0,75	2	93
4	0,75	6	75
5	0,5	4	95
6	0,5	4	85
7	0,5	4	70

Através dos resultados obtidos foi possível avaliar que quanto menor o pH da solução do corante melhor a percentagem de remoção. No valor de pH igual a 2 as percentagens foram de 88 e 93%. À medida que o pH foi aumentando as percentagens foram diminuindo caracterizando que o processo é favorecido quando o pH encontra-se em faixa com valores baixos.

A influência das variáveis, quantidade de adsorvente e pH, sobre a capacidade e a percentagem de remoção de corantes pode ser observada através dos gráficos de pareto, Figuras 3 e 4, onde as variáveis apresentam uma influência estatisticamente significativa, quando seu efeito ultrapassa a linha de $p=0,05$.

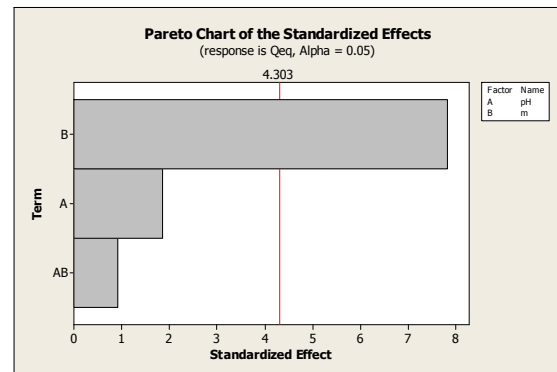


Figura 3. Gráfico de Pareto para a capacidade de remoção do corante Vermelho reativo BF-4B.

Para a capacidade de remoção, o gráfico de pareto apresentado na Figura 3, mostra que a massa teve efeito significativo sobre a resposta ao nível de confiança de 95%, o pH e a interação entre as duas variáveis não obtiveram efeito significativo.

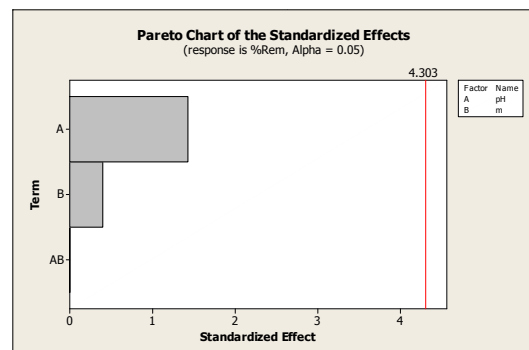


Figura 4. Gráfico de Pareto para a percentagem de remoção do corante Vermelho reativo BF-4B.

O resultado avaliado levando em consideração a percentagem de remoção apresentada na Figura 4 mostra que nenhuma das variáveis estudadas é significativa ao nível de 95% de confiança bem como a interação entre eles.

As isotermas de adsorção de equilíbrio é um dos dados mais importantes, isso pelo fato desta esclarecer o mecanismo do processo de adsorção. A relação entre a quantidade de corante adsorvidos na peneira molecular MCM-41 e suas concentrações de equilíbrio em solução aquosa foi avaliada utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.



O modelo de Langmuir encontra-se adequado para caracterizar o processo de adsorção em monocamada com o pressuposto de base que a adsorção ocorre nos sítios específicos e homogêneos do adsorvente (Arfaoui et al., 2008). A isoterma de Freundlich, por outro lado, aplica-se geralmente a adsorção não específica para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas (Chen; Wang, 2007).

A expressão matemática representativa da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 04, assim como sua forma linearizada (Equação 05):

$$q_{eq} = \frac{q_e C_e}{k_L + C_e} \quad (04)$$

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{K_L}{q_e} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_e} \quad (05)$$

Em que, q_{eq} é a máxima capacidade de adsorção da monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), e K_L é a constante de Langmuir relacionado com a energia de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

A Equação (06) apresenta o modelo de isoterma de Freundlich e a sua forma linearizada (07), respectivamente:

$$q_{eq} = k_F C_e^{1/n} \quad (06)$$

$$\log q_{eq} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (07)$$

Em que, K_F é uma constante relacionada com a capacidade de sorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e $1/n$ é um parâmetro empírico relacionada com a intensidade de absorção. O valor de n varia de acordo com a heterogeneidade do adsorvente e dá uma ideia para o favorecimento do processo de adsorção. O valor de n deve ser menor do que 10 e maior do que a unidade para as condições de adsorção favoráveis (Ozdes et al., 2011).

Nas Figuras 5(a), 5(b) e 5(c) estão apresentadas o gráfico da isoterma assim como sua forma linearizada tanto para o modelo de Langmuir quanto para o modelo de Freundlich para a adsorção do corante vermelho reativo pela peneira molecular.

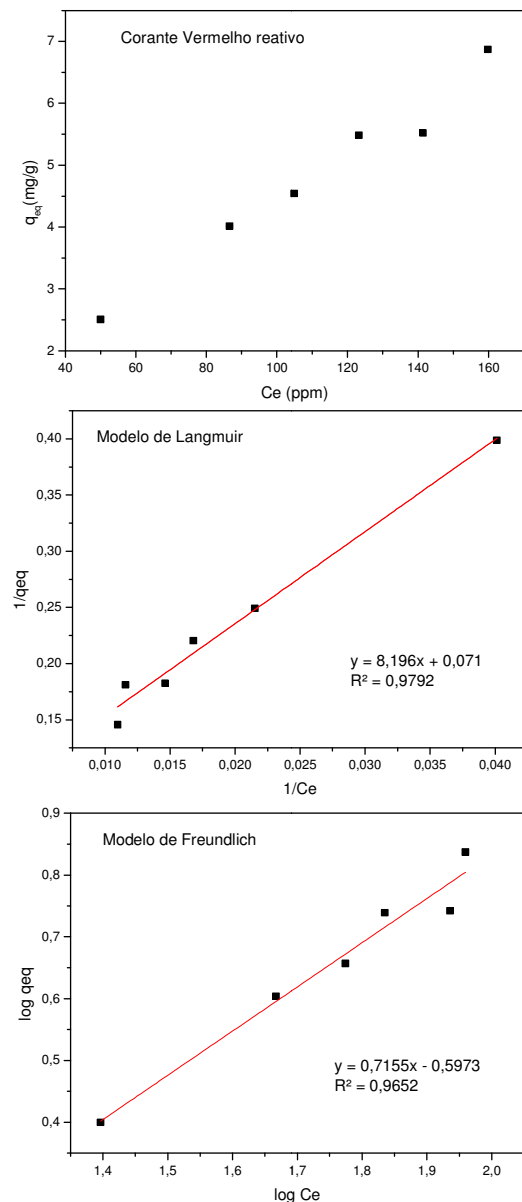


Figura 5. (a) Isotherma de adsorção de equilíbrio; (b) forma linearizada para modelo de Langmuir (c) modelo de Freundlich.

Podem ser vistos que os dados de equilíbrio para a peneira molecular MCM-41 na adsorção do corante vermelho reativo, se ajustaram tanto para modelos de Langmuir como de



Freundlich. No entanto o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados de equilíbrio, já que para este foi obtido um melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9792$), mostrando a melhor linearização dos dados, o que indicou que o processo de adsorção ocorre em uma monocamada com locais específicos homogêneas (Dural et al., 2011). Os parâmetros obtidos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
q_m	14,08 mg.g ⁻¹	-
K	115,44 mol.L ⁻¹	5,13 g.L ⁻¹
R^2	0,98	0,97
n	-	1,67

Como é possível observar na Tabela 6, a capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 14,08 mg.g⁻¹ e o valor de $n=1,67$, quando o valor do expoente $1/n$ é igual a 1, a adsorção é considerada linear, com energias de adsorção idênticas em todos os sítios. Quanto maior o valor de $1/n$, mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorbato. Neste estudo o valor de $1/n$ é menor que 1, caracterizando adsorção favorável.

4. CONCLUSÃO

Os padrões de difração de raios X apresentaram picos característicos da estrutura MCM-41, evidenciando formação da estrutura bem definida de mesoporos. Pela análise textural da peneira molecular MCM-41 foi verificada elevada área superficial específica e dimensões de poro de acordo com a literatura.

No processo de remoção do corante vermelho reativo verificou-se que a peneira molecular MCM-41, apresentou grande potencial de remoção com o aumento da

quantidade de adsorvente utilizada e diminuição do pH da solução contaminada. O modelo de isoterma mais adequado para o estudo da adsorção do corante vermelho reativo em MCM-41 foi o de Langmuir, já que os dados apresentaram melhor linearização.

5. REFERÊNCIAS

ARFAOUI, S., FRINI-SRASRA, N., SRASRA, E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination*, v. 222, p.474–481, 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 liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BIZ, S.; OCCELLI, M. Synthesis and Characterization of mesostructuresd Materials. *Catal. Rev Sci. Eng.*, v. 40, p. 329-335, 1998.

CANO, L. A.; CAGNOLI, M. V.; FELLEZ, N. A., BENGUA J. F.; GALLEGOS N. G.; ALVAREZ, A. M.; MARCHETTI, S. G. Fischer-Tropsch synthesis. Influence of the crystal size of iron active species on the activity and selectivity. *Appl. Catal. A: General*, v. 379, p. 105–110, 2010.

CHEN, H., WANG, A. Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *J. Colloid Interface Sci.* v. 307, p. 309–316, 2007

DURAL, M. U., CAVAS, L., PAPAGEORGIOU, S. K., KATSAROS, F. K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* v. 168, p. 77–85, 2011.



GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; DAN JOSHI, P. N. Hydrothermal Synthesis of MCM-41 Using Differently Manufactured Amorphous Dioxosilicon Sources. *Mater. Lett.*, v. 60, p. 957-961, 2006.

GREGG S. J.; SING K.S.W. *Adsorption, Surface and Porosity*. 2^a ed. Academic Press; London, UK: 1982.

GUARATINI, C.I.; ZANONI, M.V. Corantes Têxteis. *Química Nova.*, v. 23, p. 71-78, 2000.

KOROISHI, E.T.; BONAN, A. A.; ANDRADE, C.B. SILVA; A.F. SANTOS, W L. SILVA, F. C. F. Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, e algas marinhas arribadas. *Acta Scient*, v. 5, p. 1185-1188, 2000.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today*, v. 41, p. 207-219, 1998.

MELO, D.M.A.; BARROS, J.M.F.; SOUSA, K.S.M.G.; MELO, M.A.F.; SILVA, M.L.P. *Síntese de materiais mesoporsos do tipo MCM-41, a partir de fontes alternativas de sílica*. Patent PI0901183-8 A2, **2010**, 2.

OLIVEIRA, T. F.; BEZERRA, N. S. S.; LEITÃO, N. M. C.; SILVA, M. L. P; GOMES, K. K. P., Remoção do Corante Vermelho Reativo por Argila Esmectita Em Sistema de Banho Finito: Influência do pH e da Quantidade de Adsorvente. *in Anais do 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, 2012.

OZDES, D., DURAN, C., SENTURK, H. B. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *J. Environ. Manage.* v. 92, p. 3082-3090, 2011.

RUTHVEN, D. M. *Principals of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, 1984.

RYOO, R.; HIM, J.M.; KO, C.H. Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications. *Stud. Surface Sci. Catal.*, v. 117, p. 151-158, 1998.

SCHIMDT, R.; HANSEN, E. W.; STOCKER, M. Pore Size Determination of MCM-41 Mesoporous Materials by means of H NMR Spectroscopy, N₂ adsorption, and HREM, A Preliminary Study. *J. Am. Chem. Soc.* v. 117, p. 4049-4056, 1995.

STUCKY, G.D.; HUO, Q.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHACHT, S.; VOIGT-MARTIN, I.G.; SCHÜTH, F. Directed synthesis of organic / inorganic composite structures. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 105, p. 3-28, 1997.