

## ADSORÇÃO DE FENOL E NITROFENÓIS EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO BAGAÇO DA CASCA DE COCO COMO ADSORVENTE

**Maria Ionete C. NOGUEIRA (1); Ronaldo F. NASCIMENTO (2); Suzana O. AGUIAR (3);  
Hugo L. B. BUARQUE (4); Rinaldo S. ARAÚJO (5).**

(1) Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Pós-graduação em Saneamento Ambiental, Campus do Pici – bloco 713, tel: 85 – 3366.9623, e-mail: [ionetenogueira@yahoo.com.br](mailto:ionetenogueira@yahoo.com.br)

(2) Universidade Federal do Ceará, e-mail: [ronaldo@ufc.br](mailto:ronaldo@ufc.br)

(3) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: [suzanasaint@msn.com](mailto:suzanasaint@msn.com)

(4) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: [hbuarque@cefetce.br](mailto:hbuarque@cefetce.br)

(5) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: [rinaldo@cefetce.br](mailto:rinaldo@cefetce.br)

### RESUMO

O fenol e seus derivados fenólicos são utilizados em processos industriais envolvendo a síntese de diversos produtos, constituindo uma classe comum de contaminantes em efluentes industriais. Por se tratar de compostos com boa solubilidade em água, alta reatividade e baixa capacidade de biodegradação, estes compostos estão na lista de poluentes prioritários a serem monitorados no ambiente aquático. Um tratamento alternativo para evitar que os mesmos cheguem a corpos receptores é o processo de adsorção. Neste trabalho estudou-se a eficiência do bagaço de casca de coco na remoção de fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF) em meio aquoso. Isotermas de equilíbrio nas temperaturas de 28, 40 e 50°C e curvas cinéticas de adsorção a temperatura ambiente, foram obtidas para o bagaço *in natura* (BN) e para o bagaço modificado quimicamente com HCl (BT). A concentração dos compostos fenólicos foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência. Os dados experimentais mostraram que as capacidades adsorptivas ( $q_{max}$ ) dos bagaços (BT e BN) são semelhantes, diminuindo proporcionalmente com o aumento da temperatura. A ordem de remoção via adsorção é do tipo: 2NF > 4NF > F.

**Palavras-chave:** compostos fenólicos, adsorção, bagaço da casca de coco

## 1. INTRODUÇÃO

O fenol e seus derivados nitrados são poluentes nocivos à saúde humana e à vida aquática, além de conferirem odores e sabores desagradáveis à água mesmo em baixas concentrações (AL-ASHEH et al., 2003 e AHMARUZZAMAN et al., 2005).

Estes compostos são lançados no ambiente aquático por indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, têxteis, refinarias de petróleo, resinas fenólicas, fertilizantes e ainda são utilizados como intermediários na síntese de pesticidas, inseticidas e plásticos (MOHAMED et al., 2006 e SRIVASTAVA et al., 2006).

A elevada solubilidade dos fenóis em água, aliada à sua alta reatividade e resistência a biodegradação, torna o lançamento destes compostos em corpos d'água receptores um sério problema ambiental (BIELICKA-DASZKIEWICZ et al., 2004).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental a concentração máxima permitida para descarte de fenol em águas superficiais deve ser inferior a 1 mg/L (ERSOZ et al., 2004). No que diz respeito à água para abastecimento público, a União Européia admite uma concentração máxima de 0,5µg/L (ERSOZ et al., 2004 e SATHISHKUMAR et al., 2006). No Brasil, estas concentrações são estabelecidas pela Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, que estabelece o valor de 0,5 mg/L como o nível máximo de fenóis totais a ser lançado por qualquer tipo de efluente.

Tendo em vista a elevada toxicidade do fenol e de seus derivados ao homem e à vida aquática, torna-se imprescindível o tratamento de esgotos industriais que utilizam estes compostos em seus processos químicos. O tratamento do esgoto destas indústrias pode ser feito por processos físico-químicos (adsorção e troca iônica), oxidação química (oxigênio, peróxido de hidrogênio, ozônio, etc.) e degradação biológica aeróbia ou anaeróbia (SRIVASTAVA et al., 2006), além dos processos eletroquímicos, que utilizam como principal reagente o elétron, considerado um reagente limpo e, portanto ambientalmente correto (PANIZZA et al., 2000).

Neste trabalho focamos nossa atenção para a aplicação de processos adsorptivos na remoção de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol utilizando como adsorvente o bagaço de casca de coco, principalmente visando baratear o tratamento de esgotos industriais contendo estes compostos e reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado de toneladas de casca de coco no meio ambiente e em aterros sanitários, o que, em termos, contribui para a diminuição do tempo de vida útil dos mesmos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação do Adsorvente

Cascas de coco recolhidas na orla marítima da cidade de Fortaleza foram devidamente trituradas em moinho nas instalações da EMBRAPA Agroindústria Tropical, permitindo a obtenção de resíduo celulósico *in natura* com granulometria variando entre 20 e 60 mesh. O bagaço bruto obtido foi tratado com soluções de HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH nas concentrações de 0,1 e 1,0M. Em um ensaio típico, 2,0 g de bagaço foram deixadas em contato com 50 mL da solução modificadora sob agitação constante (120 rpm) durante intervalos de tempo de 3, 6, 12 e 24 horas. Em seguida as amostras foram filtradas a vácuo, lavadas com 100mL de água destilada, 70 mL de solução tampão (pH 5,0) e deixadas a secar à temperatura ambiente. A influência da natureza do agente químico para tratamento do bagaço, bem como os tempos ótimos de contato para cada poluente foram determinados através de ensaios de adsorção.

### 2.2 Ensaios de Adsorção em Batelada

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em shaker convencional deixando soluções individuais de cada adsorbato (fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol) em contato com bagaço da casca de coco, para determinação da influência das variáveis operacionais: pH, tempo de contato e massa de adsorvente no processo adsorptivo.

#### 2.2.1 Cinética de Adsorção

Os estudos de cinética de adsorção foram realizados em shaker deixando-se 30 mL de solução fenólica 20 ppm, pH natural ( $\cong$  6,0) em contato com 0,9g de adsorvente, sob agitação constante de 120 rpm e

temperatura ambiente (28°C). A adsorção foi monitorada durante 24h e em intervalos de tempo pré-estabelecidos foram retiradas alíquotas de aproximadamente 0,5mL.

### 2.2.2 Influência da Massa de Adsorvente

Massas de 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5g de adsorvente foram adicionadas a erlenmeyers contendo 10 mL de solução fenólica 20 ppm e deixadas em contato sob agitação constante de 120 rpm durante 2h, à temperatura ambiente (28°C).

### 2.2.3 Influência do pH

Uma massa de 0,3g de bagaço foi deixada em contato com 10 mL de solução fenólica 20ppm durante 2h, sob agitação constante de 120 rpm e à temperatura ambiente (28°C). O pH das soluções fenólicas foi ajustado com HCl e NaOH, para os valores investigados de 2, 4, 6 e 8.

### 2.2.4 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção para o fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol foram obtidas contactando-se massas de aproximadamente 0,3g de bagaço com soluções sintéticas dos compostos fenólicos em concentrações de 5 a 80 ppm, nas temperaturas de 28, 40 e 50°C, para um tempo de 2h e agitação de 120 rpm.

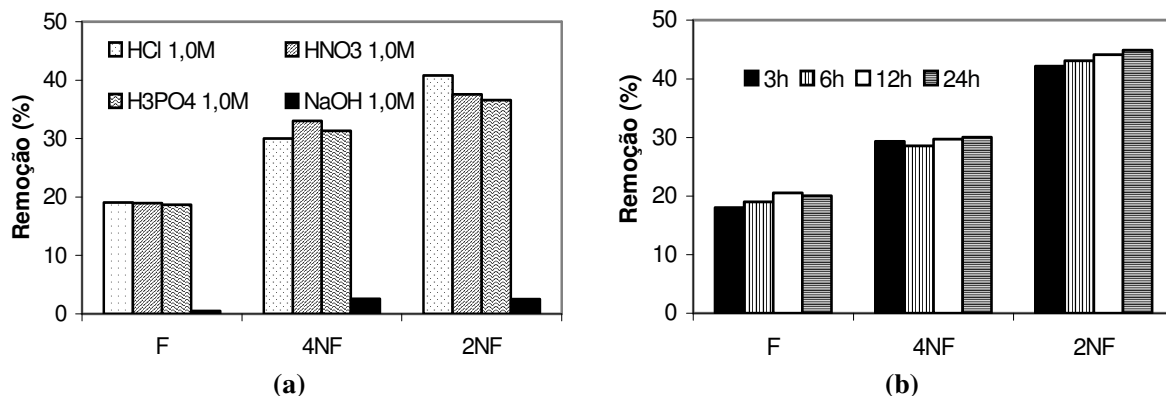
## 2.3 Monitoramento da Concentração dos Compostos Fenólicos Antes e Após o Tratamento com o Bagaço de Casca de Coco

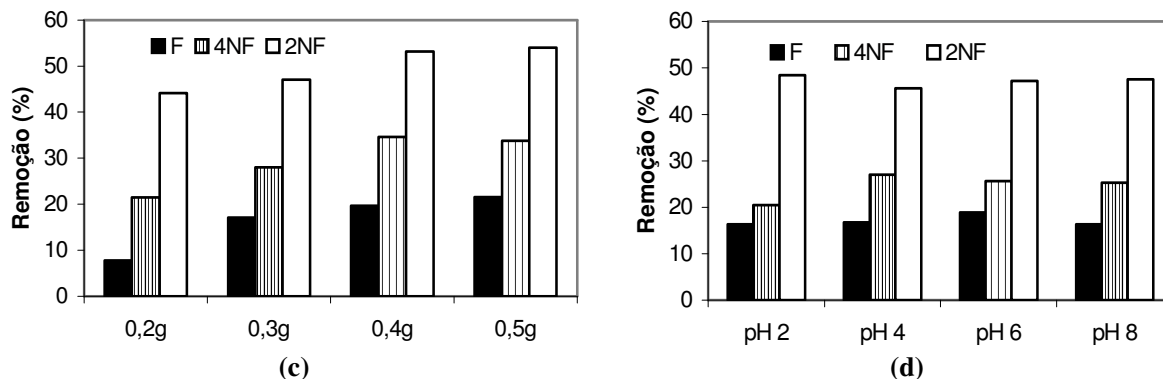
Em todos os estudos, a concentração residual de composto fenólico foi determinada na amostra final filtrada usando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC Gilson mod. 321, equipado com detector UV-VIS). A separação dos compostos foi realizada em coluna C18 Hichrom 5 nas seguintes condições: sistema isocrático com fase móvel metanol/água (70:30 v/v),  $\lambda = 270$  nm,  $Q = 1$  mL/min e volume de injeção de 20 $\mu$ L.

## 3. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

### 3.1. Estudos de adsorção

A figura 1 mostra a influência do tratamento químico, tempo de tratamento, pH e massa de adsorvente na remoção de fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF).





**Figura 1 – Influência dos parâmetros experimentais: (a) agente químico modificador, (b) tempo de contato, (c) massa de adsorvente e (d) pH, na remoção F, 2NF e 4NF por bagaço da casca de coco a temperatura ambiente (28°C).**

Uma análise simplificada da figura (1a) mostra que o tratamento ácido é o mais indicado para a modificação química do bagaço da casca de coco, permitindo alcançar as maiores remoções. Oportunamente, como as três espécies ácidas utilizadas determinaram valores de remoção percentual aproximados, optou-se por trabalhar com o processo modificado com HCl 1,0M, pois este reagente apresenta menor custo. Por outro lado, o comportamento cinético apresentado na figura (1b) permite constatar que o tempo de contato de 3h é suficiente para produzir um bagaço de melhor qualidade. Quanto à influência da massa de adsorvente na eficiência de adsorção, observamos na figura (1c) que 0,3g de bagaço/10mL de solução fenólica é a relação ótima de adsorvente/solução a ser utilizada nos processos adsorptivos. Finalmente, na figura (1d) pode-se constatar que na faixa de valores estudados, o pH pouco influencia a eficiência do tratamento.

A figura 2 mostra as isotermas de adsorção determinadas para o fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol nas temperaturas de 28, 40 e 50°C utilizando como adsorvente o bagaço da casca de coco *in natura* e o bagaço da casca de coco modificado quimicamente com HCl 1,0M. O tempo de equilíbrio adotado foi de 2h.

Modelos de Langmuir (equações 1 e 2) e Freundlich (equações 3 e 4) foram aplicados aos dados das isotermas experimentais a fim de permitir a modelagem do fenômeno de adsorção. Os parâmetros de Langmuir, Freundlich e os respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) encontrados, estão dispostos na Tabela 1.

A isoterma de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogênea, assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente e os sítios de adsorção energeticamente idênticos. O modelo de Langmuir é representado pela equação 1 ou por sua forma linearizada ( $Y = A + BX$ ), equação 2:

$$q = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (01)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max} C_e} \quad (02)$$

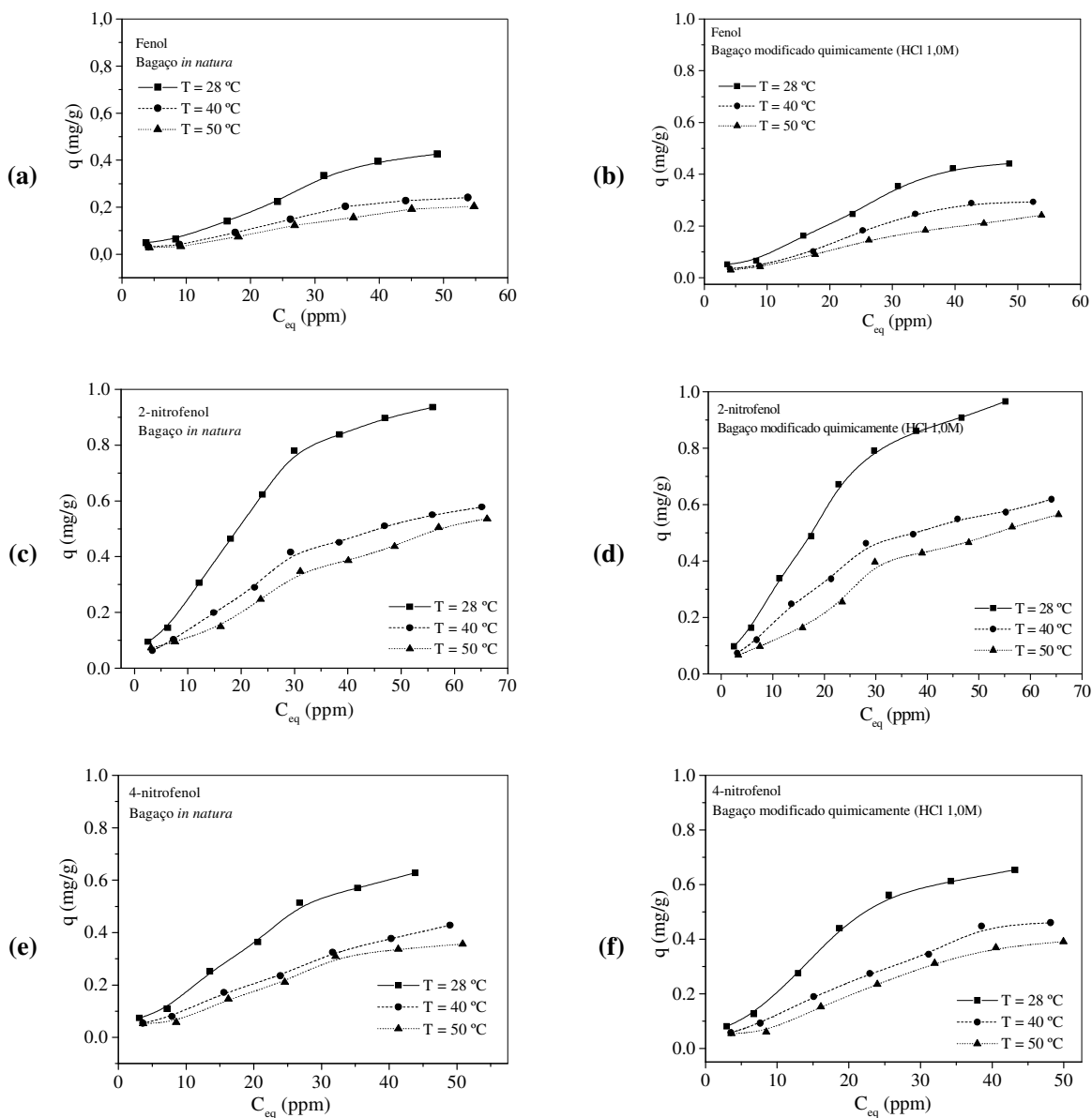
onde  $q$  representa a quantidade adsorvida,  $C_e$  a concentração do adsorbato em fase fluida,  $q_{\max}$  a capacidade ou concentração máxima (ou de saturação) de adsorbato que pode ser retido no adsorvente e  $b$  é a constante de Langmuir.

O modelo de Freundlich, por sua vez, assume adsorção heterogênea, onde a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, em sistemas suficientemente diluídos. O modelo de isoterma de Freundlich é representado pela equação 3 ou por sua forma linearizada ( $Y = A + BX$ ), equação 4:

$$q = pC_e^{1/n} \quad (03)$$

$$\log q = \log p + 1/n \log C_e \quad (04)$$

onde  $q$  (mg/g) é capacidade de adsorção,  $p$  e  $n$  são constantes de Freundlich e  $C_e$  (mg/L) é a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução.



**Figura 2 – Isotermas de adsorção para os sistemas: compostos fenólicos-adsorventes celulósicos nas temperaturas de 28, 40 e 50 °C.**

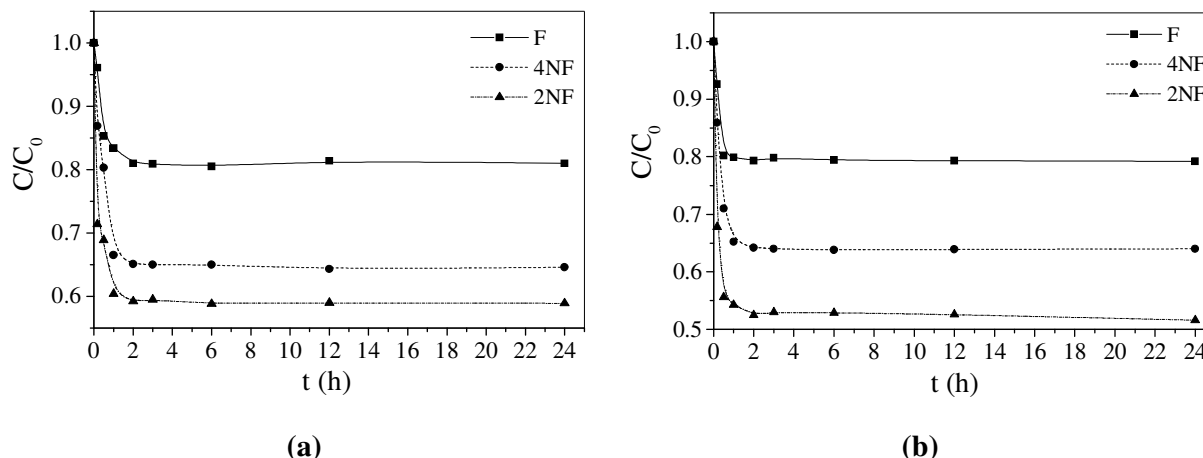
Os gráficos apresentados na figura 2 mostram comportamento semelhante para as isotermas obtidas com o bagaço *in natura* e com o bagaço modificado quimicamente nas faixas de concentração e temperaturas investigados. Para todos os compostos fenólicos foi observada uma diminuição na capacidade de adsorção

com o aumento da temperatura, indicando a natureza isotérmica dos processos adsorptivos desenvolvidos (CHERN et al., 2002). Em todas as temperaturas estudadas o processo adsorptivo dos compostos fenólicos sobre a biomassa celulósica mostrou-se mais eficiente para o 2-nitrofenol, seguindo-se do 4-nitrofenol, e em menores quantidades pelo fenol. Comportamento similar é observado para a cinética do processo à temperatura ambiente (figura 3).

**Tabela 1 - Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção de fenol (F), 2-nitrofenol (2NF) e 4-nitrofenol (4NF) sobre bagaço de casca de coco *in natura* (BN) e bagaço modificado quimicamente com solução de HCl 1M (BT).**

T (°C)	Amostra	Langmuir			Freundlich		
		$q_{m\acute{a}x}$	$b$	$R^2$	$1/n$	$p$	$R^2$
28	F – BT	0,663	0,0209	0,8914	0,9322	0,013	0,9625
	F – BN	0,603	0,0214	0,9055	0,9358	0,012	0,9653
	2NF – BT	1,5293	0,0264	0,9782	0,7904	0,048	0,9792
	2NF – BN	1,2888	0,0291	0,9492	0,8200	0,041	0,9752
	4NF – BT	1,2903	0,0213	0,9629	0,8611	0,030	0,9713
	4NF – BN	1,0488	0,0229	0,9430	0,8839	0,024	0,9757
40	F – BT	0,525	0,0159	0,9160	0,9472	0,0077	0,9640
	F – BN	0,378	0,0198	0,9194	0,8917	0,0075	0,9705
	2NF – BT	0,919	0,0271	0,9827	0,7332	0,0333	0,9797
	2NF – BN	0,917	0,0209	0,9819	0,7966	0,0235	0,9866
	4NF – BT	0,849	0,0194	0,9796	0,8522	0,0183	0,9917
	4NF – BN	0,636	0,0241	0,9581	0,8414	0,0165	0,9880
50	F – BT	0,399	0,0179	0,9470	0,881	0,0075	0,9824
	F – BN	0,247	0,0274	0,8555	0,861	0,0067	0,9576
	2NF – BT	0,608	0,0348	0,9399	0,770	0,0236	0,9750
	2NF – BN	0,455	0,0545	0,8719	0,719	0,0261	0,9635
	4NF – BT	0,440	0,0337	0,8160	0,864	0,0140	0,9435
	4NF – BN	0,391	0,0372	0,7981	0,839	0,0141	0,9354

A análise dos parâmetros apresentado na tabela 1 para as isotermas de adsorção sugerem que as mesmas são melhor descritas pelo modelo de Freundlich com coeficientes de correlação ( $R^2$ ) variando entre 0,93 e 0,99, o que concorda com a natureza heterogênea da superfície celulósica adsorvente. Para o modelo de Freundlich, os valores de  $p$  e  $1/n$  mostram que a biomassa celulósica apresenta maior afinidade de adsorção para o 2-nitrofenol, seguido pelo 4-nitrofenol e por último pelo fenol. O mecanismo de adsorção neste pode ser atribuído às interações eletrostáticas entre os grupos estruturais reativos das moléculas fenólicas (OH, NO<sub>2</sub> e duplas ligações) e as espécies protonadas da superfície celulósica, as quais se acentuam na presença do H<sup>+</sup> decorrente do tratamento ácido (LASZLO et al., 2005). A maior adsorção da molécula orto-substituída frente à estrutura para-substituída está provavelmente relacionada aos menores impedimentos estéricos apresentados para esta configuração.



**Figura 3 – Curva cinética para a adsorção dos compostos fenólicos utilizando como adsorventes: (a) bagaço de casca de coco *in natura* e (b) bagaço de casca de modificado quimicamente com HCl 1,0M à temperatura de 28°C.**

Particularmente, na figura 3 observa-se que a cinética do processo de remoção dos compostos fenólicos utilizando bagaço tratado com HCl 1,0M é muito semelhante à obtida quando se usa o bagaço *in natura*. Em ambos os casos o processo de remoção é mais favorável para o 2-nitrofenol, o qual apresenta maior capacidade de adsorção. As remoções máximas alcançadas para as soluções fenólicas tratadas com bagaço modificado quimicamente com HCl 1,0M e bagaço *in natura* foram de aproximadamente 21% e 19% para o fenol, 35% e 32% para o 4-nitrofenol e 44% e 39% para o 2NF, respectivamente. De forma conveniente a figura 3 permite ainda observar que o equilíbrio de adsorção para todos os compostos é atingido em aproximadamente 2h.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram a boa capacidade adsorptiva do bagaço da casca de coco na remoção dos compostos fenólicos em meio aquoso, principalmente para os derivados nitro-substituídos. A capacidade de adsorção é pouco influenciada pela variação de pH, e, em geral, para todas as espécies estudadas, a eficiência de remoção diminui proporcionalmente com o aumento da temperatura (processo exotérmico). Os resultados de adsorção para os materiais *in natura* e quimicamente modificados são semelhantes, embora se verifique uma remoção levemente superior para a espécie quimicamente ativada por tratamento ácido.

#### REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. **Adsorption of phenols from wastewater**. Journal of Colloid and Interface Science. 287 14-24, 2005.
- AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; ABU-AITAH, L. **Adsorption of phenol using different types of activated bentonites**. Separation and Purification Technology. 33 1-10, 2003.
- BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; DEBICKA, M.; VOELKEL, A. **Comparison of three derivatization ways in the separation of phenol and hydroquinone from water samples**. Journal of Chromatography A. 1052 233-236, 2004.
- CHERN, J.; CHIEN, Y. **Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves**. Water Research. 36 647-655, 2002.

ERSÖZ, A.; DENIZLI, A.; SENER, İ.; ATILIR, A.; DILTEMİZ, S.; SAY, R. **Removal of phenolic compounds with nitrophenol-impregnated polymer based on  $\pi$ - $\pi$  and hydrogen-bonding interactions.** Separation and Purification Technology. 38 173-179, 2004.

LÁSZLÓ, K. **Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry.** Colloids and Surfaces. 256 32-39, 2005.

MOHAMED, F. S.; KHATER, W.A.; MOSTAFA, M.R. **Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid.** Chemical Engineering Journal. 116 47-52, 2006.

PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. **Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants.** Wat. Res. 34 2601-2605, 2000.

SATHISHKUMAR, M.; BINUPRIYA, A. R.; KAVITHA, D.; YUN, S. E. **Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2,4-dichlorophenol by palm pith carbon.** Bioresource Technology. 98 866-873, 2007.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. 272 89-104, 2006.

## **AGRADECIMENTOS**

À FUNCAP (Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro (bolsa) fornecido durante a execução do trabalho.