

## **ADSORÇÃO DE CORANTES ÁCIDOS E BÁSICOS, EM FASE AQUOSA, UTILIZANDO MATERIAL MCM-41 CONTENDO ALUMÍNIO.**

**Mayara de Sousa OLIVEIRA (1); Ivan Barros de OLIVEIRA JÚNIOR (2); Hugo Leonardo de Brito BUARQUE (3); Marco Antônio Botelho (4); Rinaldo dos Santos ARAÚJO (5).**

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: [mayarasousa88@hotmail.com](mailto:mayarasousa88@hotmail.com)

(2) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e-mail: [ivanbojr1@yahoo.com.br](mailto:ivanbojr1@yahoo.com.br)

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

(4) Programa de Pós-graduação em Bioprospecção Molecular/Universidade regional do Cariri-URCA, e-mail: [marcobotelho1@gmail.com](mailto:marcobotelho1@gmail.com)

(5) Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, Avenida 13 de Maio, 2081, Benfica, 60411-220, Fortaleza-CE-Brasil. Fone: (85) 33073611, Fax: (85) 33073711, e-mail: [rinaldo@cefetce.br](mailto:rinaldo@cefetce.br)

### **RESUMO**

Neste trabalho, em particular, estudou-se a eficiência da sílica mesoporosa dopada com alumínio (Al-MCM-41) na remoção em meio aquoso dos corantes industriais: índigo carmim e vermelho do congo (ácidos) e azul de metileno (básico). O adsorvente Al-MCM-41 (Si/Al = 10) foi sintetizado pelo método sol-gel, a 25°C, em meio alcalino, usando *n*-dodecilamina como direcionador estrutural. Isotermas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente e pH 6,0 foram obtidas para cada corante, segundo o modo de banho finito de contato. Os resultados experimentais obtidos mostraram percentuais de remoção elevados para todos os corantes, com valores médios de 70 % a 80 %. A modelagem do equilíbrio segundo a isoterma de Langmuir permitiu estimar os valores de capacidades de adsorção ( $q_{max}$ ) para cada corante, os quais foram de aproximadamente 78,8 mg/g para o índigo carmim, 178,6 mg/g para o vermelho do congo e de 88,87 mg/g para o azul de metileno. Os resultados obtidos indicam um mecanismo de adsorção fortemente relacionado às interações entre os elétrons  $\pi$  e os sítios cromóforos da molécula corante (em muito maior intensidade na espécie vermelho do congo) e os grupos superficiais da estrutura mesoporosa Al-MCM-41 (-SiOH e -AlOH).

**Palavras-chave:** corantes, adsorção, material mesoporoso, Al-MCM-41

## 1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis e alimentícias, em geral, produzem grande quantidade de águas residuárias em seus processos, sendo grande parte despejada no ambiente. Em geral, o emprego massificado de corantes origina efluentes com elevadíssimos níveis de cor e matéria orgânica. A difícil capacidade de biodegradação faz das espécies corantes substâncias potencialmente tóxicas e determina sua inclusão na lista de poluentes prioritários a serem monitorados pelas agências de proteção ambiental. Do ponto de vista tecnológico, a adsorção pode ser aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

O interesse pelo uso de substâncias adsorventes tem aumentado de forma apreciável, pois estes materiais podem apresentar um baixo custo de produção e em alguns casos uma relativa facilidade de regeneração. Neste contexto, materiais mesoporosos têm se destacado como promissores adsorventes, suportes catalíticos e transportadores de drogas (Sayari, 1996, Taguchi e Schuth, 2005 e Hartmann, 2005).

Neste trabalho destacam-se os sólidos MCM-41 sintetizados pioneiramente por pesquisadores da Mobil Corporation (Beck et al. 1992) em meio micelar contendo brometo de cetiltrimetil amônio como surfactante direcionador catiônico. Cristais MCM-41 são formados por uma estrutura porosa cilíndrica com alto grau de simetria, o que tem feito dele um dos principais adsorventes utilizados em testes de adsorção e em modelos de difusão de hidrocarbonetos (Erdmann et al. 2002, Choma et al. 2001). No caso específico da adsorção de moléculas corantes materiais MCM-41 se destacam pela elevada densidade de carga elétrica na superfície devido à presença dos grupos Si-O e Si-OH, os quais interagem fortemente com a carga iônica ou dipolos da estrutura orgânica (Imai e Muto, 2006).

Dessa forma é objetivo primordial deste estudo verificar o potencial do MCM-41 dopado com alumínio, Al-MCM-41(10), na remoção dos corantes ácidos (índigo carmim e vermelho do congo) e básicos (azul de metileno) 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.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Os Materiais Mesoporosos M41S

Segundo Wang e Li (2006), desde a descoberta da nova família de materiais mesoporosos M41S foram dedicados extensivos esforços para uniformização das técnicas de preparação e potenciais aplicações. Os primeiros membros dessa família compreendem os materiais: MCM-41, MCM-48 e MCM-50, que possuem respectivamente estruturas hexagonal, cúbica e lamelar.

Na literatura apenas os materiais MCM-41 foram testados para a adsorção de moléculas orgânicas corantes em solução aquosa (WANG e LI, 2006). As isothermas de adsorção e as curvas cinéticas para o material mesoporoso puro (Si-MCM-41) apresentam baixa capacidade de adsorção em comparação com aqueles modificados como por exemplos pelo alumínio.

Por outro lado Ramila et al. (2003) e Horcajada et al. (2004) relatam que o material mesoporoso MCM-41 tem sido explorado, também, em sistemas de adsorção de drogas, principalmente devido a elevada área superficial ( $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e grande volume de poros. O acúmulo e a taxa de liberação das drogas dependem das funcionalidades dos grupos superficiais e dos poros dos materiais.

Diferentes mecanismos de síntese foram propostos para explicar a organização das mesofases surfactante/silicato. O modelo mais aceito é atribuído a Beck et al. (1992), os quais propuseram inicialmente uma estruturação baseado na formação de cristais líquidos, “*Liquid Crystal Templating*” (LCT), no qual a estrutura é formada a partir da organização das espécies silicatos encapsuladas na fase cristal líquido das micelas surfactantes.

A preparação de sólidos mesoporosos em geral envolve o uso de uma grande variedade de fatores físicos e químicos, destacando-se a influência de parâmetros como a fonte de sílica ou de outro metal que se deseja incorporar à composição, a temperatura de cristalização, o pH, o uso de co-solventes, a natureza do surfactante, a razão molar surfactante/sílica, etc. As principais fontes de sílicas empregadas incluem a sílica coloidal, a sílica amorfa, o cloreto de silício e os alcóxidos de silício. Dependendo das outras condições de síntese, a cristalização do material mesoporoso pode ocorrer em algumas poucas horas a dias a temperatura ambiente. Na maioria dos casos a temperatura de cristalização varia entre 80 a 120°C. Em temperaturas inferiores a velocidade de condensação dos grupos silanóis é baixa e a agregação das moléculas é controlada pela natureza e intensidade das interações interiônicas. As condições de pH, por sua vez, podem variar entre extremamente ácidas, para neutras e até extremamente básicas.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Adsorvente

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.

#### 3.2. Adsorbatos

Experimentalmente foram utilizados dois corantes básicos (índigo carmim e vermelho do Congo) e um corante ácido (azul de metileno) com adsorbato para verificar a seletividade da adsorção em Al-MCM-41 em termos da estrutura porosa e da densidade da carga da superfície. Na Figura 1 abaixo, estão representadas as estruturas moleculares de cada corante utilizado neste estudo.

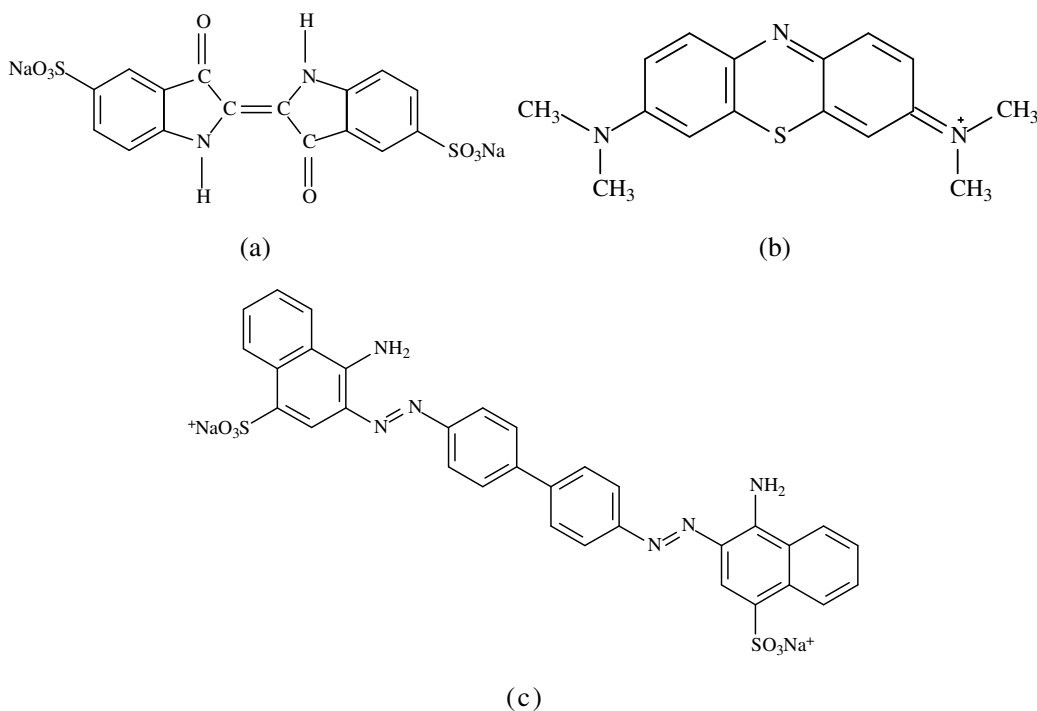


Figura 1 – Estruturas moleculares dos corantes: (a) índigo carmim, (b) azul de metileno e (c) vermelho do Congo.

### 3.3. Estudos de adsorção

Os ensaios de adsorção dos corantes em solução aquosa (equilíbrio e cinética) foram realizados conforme a metodologia de banho finito para a peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41(10). As soluções aquosas (sintéticas) dos corantes foram preparadas com água destilada e os valores de pH inicial medidos são muito próximos das soluções originais (aproximadamente 6,0).

Nos experimentos de equilíbrio de adsorção foram utilizados cerca de 0,020 g de Al-MCM-41(10) para 20 mL de solução de vermelho do congo; 0,040 g de adsorvente para um volume idêntico de solução de índigo carmim, e 0,1 g do adsorvente para 20 mL da solução do corante azul de metileno, nas faixas de concentrações selecionadas. Nos estudos cinéticos foram utilizados erlenmeyers padronizados de 125 mL com 20 mL de cada solução dos corantes usando a mesma proporção (p/v) adotada nos estudos de equilíbrio. Em intervalos de tempos pré-determinados foram retiradas alíquotas de aproximadamente 0,5 mL de cada erlenmeyer. Experimentos preliminares revelaram que é necessário um tempo de 30 minutos para que se alcance o equilíbrio a temperatura ambiente e sob agitação de 150 rpm. As amostras dos corantes básicos, vermelho do congo e índigo carmim foram analisadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC Gilson), empregando uma coluna C8, fase móvel constituída de uma mistura de 70% metanol/ 30% água, modo isocrático e comprimento de onda de 554 nm. As amostras contendo o corante ácido, azul de metileno foram monitoradas por espectrofotômetro UV-Visível (UV 100 Thermo Corp.) usando comprimento de onda de 665 nm. A capacidade de adsorção ( $q$ ) dos corantes foi calculada usando a relação:

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

Onde:  $V$  é o volume da solução dos corantes,  $m$  é a massa de adsorvente Al-MCM-41(10) utilizada e  $\Delta C$  é a diferença entre as concentrações inicial e final dos corantes 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.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \times K_L} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad [\text{Eq. 02}]$$

Onde:  $q_e$  é a concentração no equilíbrio do corante sobre o adsorvente,  $C_e$  é a concentração no equilíbrio do adsorbato na solução,  $q_{\text{máx}}$  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.

$$q = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad [\text{Eq. 03}]$$

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.

#### 4. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

O material Al-MCM-41(10) foi devidamente caracterizado segundo as técnicas usuais de difração de raios-X, adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K (área BET), FTIR e acidez superficial por dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>). Detalhes desta caracterização foram relatados em publicação anterior (Araújo *et al.* 2008). As propriedades superficiais mais significativas mostram uma área superficial de 570 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<sub>3</sub>/g.

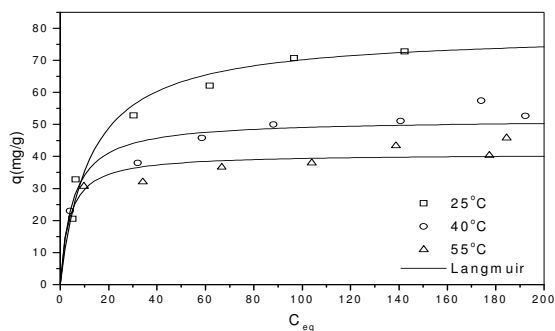
Os resultados experimentais de adsorção mostraram percentuais de remoção de aproximadamente 75 % para o índigo carmim, 70 % para o vermelho do congo e 72% para o azul de metileno.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de equilíbrio obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção sobre a peneira molecular Al-MCM-41(10) nas diferentes temperaturas estudadas.

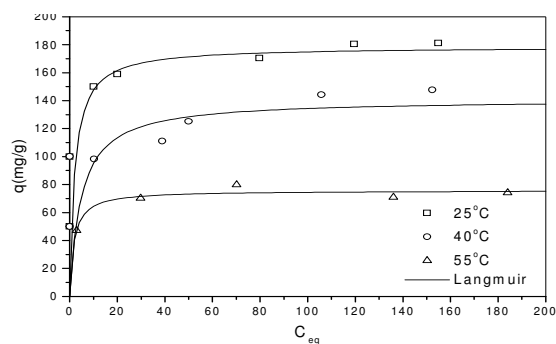
**Tabela 1 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de corantes industriais em meio aquoso.**

Sistema		T (°C)	$K_L$	$q_{máx}$ (mg/g)	$K_F$	$n$
Adsorvente	Sorbato					
Al-MCM-41(10)	Índigo carmim	25	0,08	78,74	14,68	2,92
		40	0,21	51,55	17,19	4,40
		55	0,27	40,82	21,78	7,79
	Vermelho do congo	25	0,47	178,57	77,26	5,27
		40	0,21	140,84	65,89	6,21
		55	0,57	75,76	44,34	9,01
	Azul de Metileno	25	0,10	88,87	29,08	4,12
		40	0,09	77,00	35,49	5,67
		55	0,15	73,86	46,84	9,39

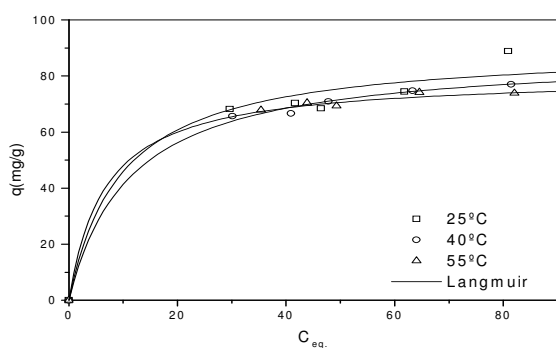
Como apresentado na Tabela 1, os valores de  $1/n$  são todos inferiores a unidade e os valores de  $K_F$  diminuem com o aumento da temperatura na faixa de valores estudados, denotando adsorções muito favoráveis para ambos os corantes. Nas Figuras 2, 3 e 4, pode-se observar a modelagem do equilíbrio de acordo com a isoterma de Langmuir (forma linear).



**Figura 2 – Isotermas de Langmuir para a adsorção do corante índigo carmim em meio aquoso a diferentes temperaturas e pH = 6,0.**



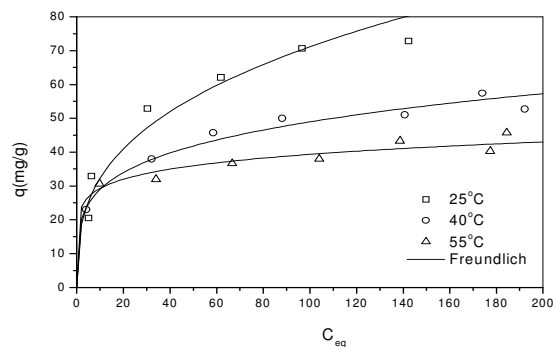
**Figura 3 – Isotermas de Langmuir para a adsorção do corante vermelho do congo em meio aquoso a diferentes temperaturas e pH = 6,0.**



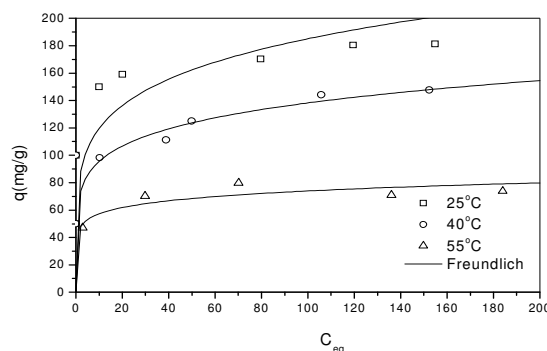
**Figura 4 – Isotermas de Langmuir para a adsorção dos corantes azul de metileno, em meio aquoso a diferentes temperaturas e pH = 6,0.**

Em termos gerais, a modelagem segundo a isoterma de Langmuir permitiu estimar os valores de capacidades de adsorção ( $q_{máx}$ ), que foram de aproximadamente 78,7 mg/g para o corante índigo carmim, de 178,6 mg/g para o corante vermelho do congo e de 88,89 mg/g para o corante azul de metileno.

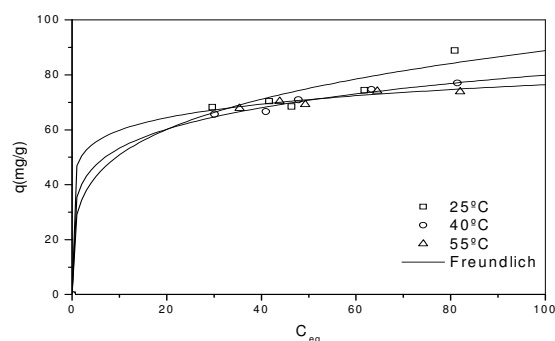
A Figura 5, 6 e 7 apresentam a modelagem do equilíbrio segundo a isoterma de Freundlich.



**Figura 5 – Isotermas de Freundlich para a adsorção do corante índigo carmim em meio aquoso a diferentes temperaturas e pH = 6,0.**



**Figura 6 – Isotermas de Freundlich para a adsorção do corante vermelho do congo em meio aquoso a diferentes temperaturas e pH = 6,0.**



**Figura 7 – Isotermas de Freundlich para a adsorção do corante azul de metileno em meio aquoso a diferentes temperaturas e pH = 6,0.**

Mecanicamente a adsorção pode ser explicada pelas fortes interações entre grupos estruturais das moléculas corantes (elevada densidade negativa de cargas) e os grupos superficiais ácidos da superfície adsorvente (JUANG et al. 2006 e LEE et al. 2007). No caso do material Al-MCM-41, a acidez varia de fraca a muito forte sendo representada pelos grupos silanóis fracamente ácidos (Si-O, Si-OH) e pelos grupos hidroxil contendo alumínio, os quais são naturalmente fortes. Aliás, a maior densidade de cargas negativas no vermelho do congo justifica a maior capacidade de adsorção deste corante quando comparada às espécies índigo carmim e azul de metileno.

## 5. CONCLUSÃO

O Material Al-MCM-41 empregado mostrou-se um adsorvente eficiente na remoção de poluentes orgânicos tipo corantes industriais em meio aquoso. A princípio, os resultados obtidos indicam um mecanismo de adsorção fortemente relacionado às interações entre os elétrons  $\pi$  e demais radicais da estrutura dos corantes (em muito maior intensidade na espécie vermelho do congo) e os sítios ácidos da superfície mesoporosa Al-MCM-41(10), principalmente silanóis e grupos -AlOH. Os dados de equilíbrio de adsorção foram razoavelmente descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich. As capacidades máximas de adsorção a 25°C, 78,7 mg/g para o índigo carmim, 178,6 mg/g para o corante vermelho do congo e 88,8 mg/g para o azul de metileno podem ser consideradas promissoras para este tipo de aplicação.

## 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. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 108, 213-222, 2008.
- BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCMMITT, 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843, 1992.
- CHOMA, J.; BURAKIEWICZ-MORTKA, W.; LARONIEC, M.; KLOSKE, W. Critical appraisal of classical methods for determination of mesopore size distributions of MCM-41 materials. *Appl. Surf. Sci.* 196, 216-223, 2001.
- ERDMANN, K. LEZANSKA, M. ROZWADOWSKI, M.; WLOCH, J. Analysis of the pore structure of the MCM-41 materials. *Appl. Surf. Sci.* 191, 368-374, 2002.
- HARTMANN, M. Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. *Chem. Mater.* 17, 4577-4593, 2005.
- HORCAJADA, P.; RAMILA, A.; PEREZ-PARIENT, J.; VALLET-REGI, M. Influence of pore size of MCM-41 matrices on drug delivery rate. *Micropor. Mesopor. Mater.* 68 105-109, 2004.
- JUANG, Lain-Chuen, WANG, Cheng-Cai, LEE, Chung-Kung. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. *Chemosphere.* 64, 1920-1928, 2006.
- LEE, Chung-Kung, LIU, Shin-Shou, JUANG, Lain-Chuen, WANG, Cheng-Cai, LIN, Kuen-Song, LYU, Meng-Du. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 147, 997-1005, 2007
- IMAI, H.; MUTO, S. Relationship between mesostructures and pH conditions for the formation of silica-cations surfactant complexes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 95, 200-205, 2006.
- SAYARI, A. Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. *Chem. Mater.* 8, 1840-1852, 1996.
- RAMILA, A.; MUNOZ, B.; PEREZ-PERIENT, J.; VALLET-REGI, M. Mesoporous MCM-41 as Drug Host System, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26, 1199-1202, 2003.
- TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77, 1-45, 2005.
- WANG, S.; LI, H. Structure direct reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica aqueous solution. *Micropor. Mesopor. Mater.* 97, 21-26, 2006.