

**ADSORÇÃO DE FENOL E NITROFENÓIS EM SOLUÇÃO AQUOSA
USANDO BAGAÇO DE COCO (*cocos nucifera* L.) COMO
ADSORVENTE**

Maria Ionete Chaves Nogueira⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC), Mestre em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará - UFC, Doutoranda em Saneamento Ambiental pela UFC.

Mayara de Sousa Oliveira⁽²⁾

Aluna do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará – CEFETCE

Ivan Barros de Oliveira Júnior⁽³⁾

Aluno do Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará – CEFETCE

Hugo Leonardo B. Buarque⁽⁴⁾

Engenheiro Químico, Doutor em Física pela Universidade Federal do Ceará - UFC
Prof. da Área de Química e Meio Ambiente – CEFETCE

Rinaldo dos Santos Araújo⁽⁵⁾

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC), Doutor em Química Inorgânica pela UFC.
Professor da Área de Química e Meio Ambiente – CEFETCE.

Ronaldo Ferreira do Nascimento⁽⁶⁾

Químico Industrial, Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos - USP
Prof. do Departamento de Química Analítica e Físico Química - UFC

Endereço⁽¹⁾: Rua Pedro Pereira 1619, Casa – 16, Centro. Fortaleza – CE. CEP: 60035-001. tel: 85 – 3281.7907; 85 – 9922.5430.* e-mail: ionetenogueira@yahoo.com.br.

RESUMO

A utilização do fenol e de derivados fenólicos na síntese de diversos produtos torna sua presença freqüente em efluentes de diversas indústrias. A apreciável solubilidade desses compostos em água, aliada à sua alta reatividade e baixa capacidade de biodegradação (recalcitrantes) faz destes compostos substâncias potencialmente tóxicas à natureza e inclusão na lista de poluentes prioritários a serem monitorados no ambiente aquático. Dentre os vários métodos propostos na literatura para o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos, a adsorção utilizando adsorventes de baixo custo vem se destacando, constituindo processo alternativo para evitar que os mesmos cheguem aos corpos receptores. Neste trabalho estudou-se a eficiência do bagaço de casca de coco na remoção de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em meio aquoso. Isotermas de equilíbrio e curvas cinéticas de adsorção à temperatura ambiente, foram obtidas para o bagaço *in natura* e para o bagaço modificado quimicamente por tratamento com HCl. A concentração dos compostos fenólicos foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência. Os dados experimentais mostraram percentuais médios de remoção mais favoráveis para o bagaço quimicamente modificado com valores de remoção de 43,5 % para o 2-nitrofenol, 35,4 % para o 4-nitrofenol e 20,9 % para o fenol comum. A modelagem do equilíbrio segundo a isoterma de Freundlich foi satisfatória ($R^2 > 0,96$) e caracteriza sistemas superficiais adsorventes moderadamente heterogêneos.

PALAVRAS-CHAVE: Compostos fenólicos, adsorção, bagaço da casca de coco.

INTRODUÇÃO

O fenol e muitos de seus derivados são bastante utilizados em diferentes processos industriais relacionados à síntese de produtos químicos, nas áreas farmacêutica e petroquímica, produção de plásticos, tintas, fertilizantes, pesticidas, etc, sendo portanto um destacado poluente presente na composição dos efluentes remanescentes dessas indústrias [1,2].

Os fenóis causam diversos problemas ambientais devido sua elevada solubilidade em água, alta reatividade e difícil biodegradação[3]. A agência de proteção ambiental americana (US EPA) e a União Européia incluíram o fenol e vários de seus nitrofenóis na lista de poluentes prioritários a serem monitorados no meio ambiente aquático[4]. De acordo com o CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005, a concentração de fenol estabelecida como padrão de lançamento para qualquer tipo de efluentes é de no máximo 0,5mg/L.

A presença de compostos fenólicos no meio aquático, mesmo que em baixas concentrações causa sabor e odor desagradável, além de prejudicar diversos processos biológicos. Dentre os vários métodos utilizados para remoção destes compostos do ambiente aquático, a adsorção por carvão ativado é o melhor e o mais frequentemente utilizado[5], entretanto, o alto custo, associado às dificuldades de regeneração, limitam o seu uso. Este fato tem despertado o interesse de cientistas para o desenvolvimento de materiais de baixo custo como alternativas ao carvão ativado[6], destacando-se nesse contexto principalmente os resíduos celulósicos (bagaços de cana de açúcar, cascas de arroz, serragem de madeira, etc) os quais permitem baratear os custos de produção e reduzem o impacto ambiental decorrente de seu descarte inadequado. A biossorção, neste caso, ocorre principalmente devido às interações eletrostáticas e a formação de complexos entre os compostos orgânicos e os grupos funcionais presentes na superfície celular (celulose, lignina, proteínas, polioses, etc)[7].

Desta forma, neste trabalho nos propomos a estudar a remoção de fenol e seus derivados, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol utilizando adsorventes de baixo custo, tipo bagaço da casca de coco (pó), permitindo assim estabelecer um processo alternativo para despoluição de sistemas aquosos contendo contaminantes desta natureza.

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do adsorvente

Cascas de coco recolhidas na orla marítima da cidade de Fortaleza foram devidamente trituradas até a forma de pó nas instalações da EMBRAPA Agroindústria Tropical obtendo-se assim o resíduo celulósico *in natura*. O material utilizado nos experimentos de adsorção foram peneirado de forma a obter-se granulometria entre 2,5 e 5,0mm.

2.2 Tratamento químico do bagaço celulósico

O bagaço inicialmente obtido foi tratado com soluções de HNO₃, HCl, H₃PO₄ e NaOH (para ativação da superfície celulósica) utilizando-se concentrações de 0,1 e 1,0M. Em um ensaio típico, 2,0 g de bagaço foi deixado em contato com 50 mL da solução modificadora sob agitação constante (120 rpm) durante intervalos de tempo de 3, 6, 12 e 24 h, com o intuito de se verificar a influência do tempo de tratamento do bagaço no processo de adsorção. Em seguida as amostras foram filtradas à vácuo, lavadas com água destilada, solução tampão (pH 5,0) e deixadas secando à temperatura ambiente.

2.3 Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos à temperatura ambiente ($\cong 27^\circ\text{C}$) sob agitação constante (120 rpm) em Shaker convencional deixando soluções monocomponentes de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em contato com bagaço de coco, para determinação da influência de parâmetros como: pH, tempo de contato e massa de adsorvente no processo de adsorção destes compostos.

Os estudos de cinética foram conduzidos deixando-se em contato 30 mL de solução fenólica 20ppm a pH natural ($\cong 6,0$) com 0,9g de bagaço. Alíquotas de aproximadamente 0,5 mL foram retiradas nos tempos de 10, 30, 60, 120, 180, 360, 720 e 1440min.

As isotermas de adsorção foram obtidas deixando-se uma massa de 0,3g de bagaço em contato com 10 mL das soluções de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60ppm

2.4 Monitoramento da concentração dos compostos fenólicos

Em todos os casos, a concentração residual dos compostos fenólicos 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: modo isocrático com fase móvel metanol/água (70/30 v/v), $\lambda = 270$ nm e Q = 1 mL/min e volume de injeção igual a 20 μ L.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 1a a 1d mostram os resultados experimentais dos diversos experimentos de otimização das variáveis que influenciam a adsorção dos compostos fenólicos presentes em solução aquosa sobre o bagaço celulósico de coco verde *in natura* a 25°C. Os símbolos: F, 4NF e 2NF referem-se respectivamente às moléculas de Fenol, 4-nitrofenol e 2-nitrofenol.

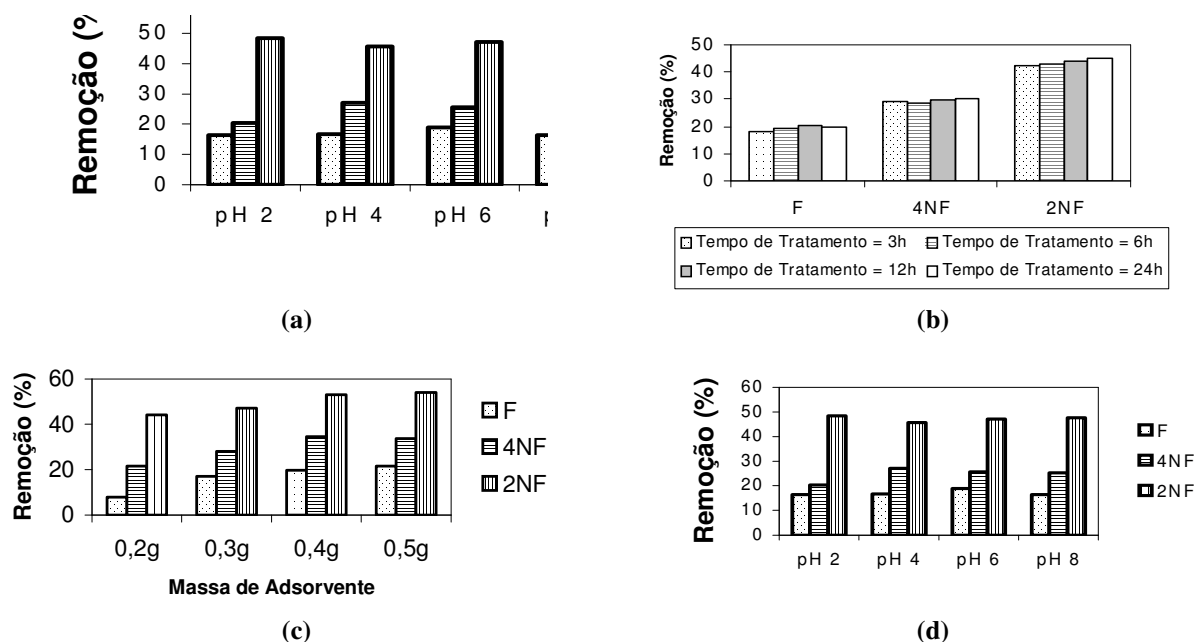


Figura 1 - Influência das variáveis experimentais sobre a adsorção para o sistema compostos fenólicos/bagaço celulósico de coco verde a 27°C. a) tipo de agente químico modificador, b) tempo de tratamento do bagaço, c) massa de adsorvente e d) pH.

A análise simplificada da figura 1 mostra o HCl 1M como principal agente modificador da superfície do bagaço, a remoção obtida pelo bagaço tratado por 3h é equivalente à obtida pelo bagaço tratado por 24h, 0,3g de bagaço/10mL de solução fenólica apresenta-se como a massa ótima a ser utilizada nos experimentos de adsorção e a alteração nos valores de pH não mostrou nenhuma influência na eficiência de remoção dos compostos fenólicos.

As curvas cinéticas do processo de remoção dos compostos fenólicos por bagaço de casca de coco *in natura* e tratado com HCl 1,0M estão apresentadas na figura 2.

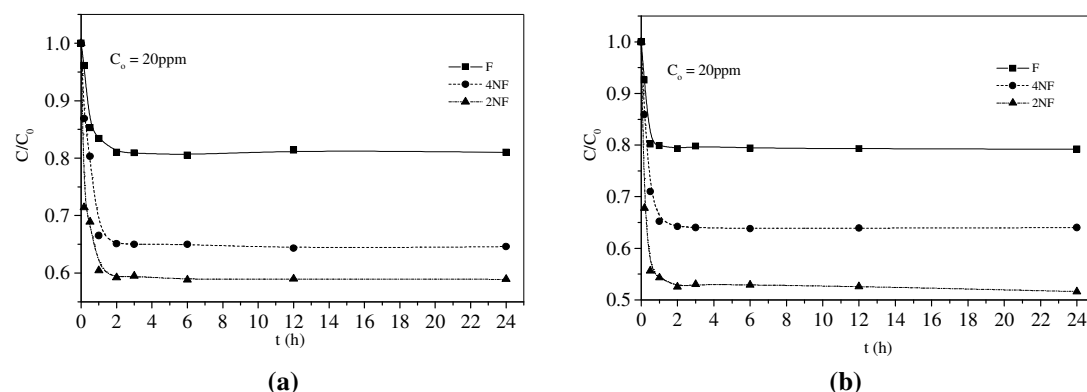


Figura 2 – Curva cinética para a adsorção dos compostos fenólicos utilizando como adsorvente: (a) bagaço de casca de coco *in natura* e (b) bagaço de casca de coco tratado com HCl 1M à temperatura de 27 °C.

Conforme pode observar-se na figura 2, a cinética do processo de remoção dos compostos fenólicos utilizando bagaço tratado com HCl 1M é muito semelhante à obtida para remoção destes compostos pelo 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 1,0 M e com 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. A figura 2 mostra ainda que o equilíbrio de adsorção para todos os compostos é atingido em aproximadamente 2h.

A figura 3 mostra as isotermas de equilíbrio de adsorção determinadas para o fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, em concentrações variando de 5 a 60 ppm e tempo de equilíbrio de 2h.

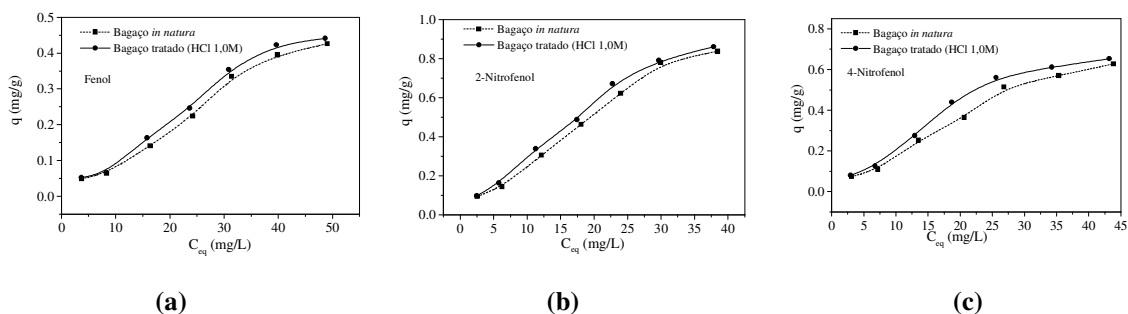


Figura 3 – Isotermas de adsorção de: (a) fenol (b) 2-nitrofenol e (c) 4-nitrofenol, tratados com bagaço de casca de coco *in natura* e bagaço de casca de coco modificado quimicamente.

A análise do equilíbrio de adsorção a 27°C (300K) foi representada pelo modelo empírico de Freundlich, o qual é comumente indicado para representar sistemas heterogêneos de adsorção, não se restringindo a formação de uma monocamada adsorvida (modelo de Langmuir). A equação de Freundlich é do tipo:

$$q_s = K_F C_e^{1/n}$$

Onde: C_e é concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e K_F é a constante de Freundlich. K_F está diretamente ligada à capacidade de sorção e o parâmetro n relata o grau de heterogeneidade superficial do sistema. O valor de n é usualmente maior que 1 e quanto mais distante da unidade mais não-linear é o comportamento observado para o sistema adsorvente-adsorbato. Por outro lado, valores de $1/n$ inferiores a 1 configuram sistemas favoráveis de adsorção[8]. Os parâmetros K_F e n variam com a temperatura e são interdependentes.

As tabelas 1 e 2 mostram os resultados experimentais de modelagem dos dados obtidos segundo a equação de Freundlich.

Tabela 1 – Constantes da isoterma de Freundlich para a adsorção dos compostos fenólicos em bagaço de coco a temperatura ambiente (300K).

Adsorvente	Adsorbato	K_F (L/g)	$1/n$	R^2
Bagaço de coco <i>in natura</i>	Fenol	11,5	0,93	0,965
	4-nitrofenol	24,3	0,88	0,976
	2-nitrofenol	36,3	0,87	0,979

Tabela 2 – Constantes da isoterma de Freundlich para a adsorção dos compostos fenólicos em bagaço de coco quimicamente modificado (tratamento ácido) à temperatura ambiente (300K).

Adsorvente	Adsorbato	K_F (L/g)	$1/n$	R^2
Bagaço de coco <i>Ácido</i>	Fenol	12,7	0,93	0,963
	4-nitrofenol	29,8	0,86	0,971
	2-nitrofenol	42,3	0,85	0,989

A análise do equilíbrio segundo as isotermas de adsorção são bem descritas pelo modelo de Freundlich com coeficientes de correlação (R^2) variando entre 0,96 e 0,99. De outra forma, os valores de K_F 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 caso está provavelmente descrito pelas fortes interações eletrostáticas entre os grupos estruturais reativos das moléculas fenólicas (OH, NO₂ e duplas ligações) e as espécies oxigenadas da superfície celulósica (hidroxilas, carbonilas, etc) e que se acentua na presença do H⁺ (bagaço tratado ácido). A maior adsorção da molécula orto-substituída frente à estrutura para-substituída pode ser explicada em termos dos menores impedimentos estéricos apresentados por esta configuração.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se verificar boa capacidade adsorvente do bagaço de casca de coco para remoção dos compostos fenólicos, em particular para as espécies nitradas. Em geral, os resultados de adsorção para os materiais *in natura* e quimicamente modificado são semelhantes, embora se verifique uma remoção levemente superior para a espécie quimicamente ativada por tratamento ácido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science.* 287 14-24, 2005.
3. 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.
4. ERSOZ, A.; DENIZLI, A.; SENER, I.; ATILIR, A.; DILTEMIZ, S.; SAY, R. Removal of phenolic compounds with nitrophenol-imprinted polymer based on π - π and hydrogen-bonding interactions. *Separation and Purification Technology.* 38 173-179, 2004.
5. MOHAMED, F. Sh.; KHATER, W. A.; MOSTAFA, M. R. Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. *Water Research.* 116 47-52, 2006.
6. GUPTA, V. K.; JAIN, C. K.; ALI, I.; CHANDRA, S.; AGARWAL, S. Removal of lindane and malation from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste. *Chemical Engineering Journal.* 36 2483-2490, 2002.
7. RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, R. B. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária Ambiental.* 11 21-26 2006.

8. ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid-activated bentonite. J. Colloid Interf. Sci. 276 39-46, 2004.