

Remoção de corantes têxteis de meio aquoso por adsorção em fibra de coco

Removal of textile dyes of aqueous solution by adsorption in coconut fiber

DOI:10.34117/bjdv8n12-219

Recebimento dos originais: 14/11/2022

Aceitação para publicação: 19/12/2022

Silvia de Sousa Freitas

Doutora em Ciências pelo Instituto de Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo

Instituição: Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

Endereço: Avenida Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário,

CEP: 75704-020, Catalão – Goiás, Brasil

E-mail: silviafreitas@ufcat.edu.br

Amauri Alves de Souza Júnior

Doutor em Química pela Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Instituição: Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) - Campus Araraquara

Endereço: Rua Prof. Francisco Degni, 55, CEP: 14800-900, Araraquara – SP, Brasil

E-mail: amaurialvejunior@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.), para a remoção corantes têxteis reativos: vermelho remazol RB 133% (VR), azul turquesa remazol G 133% (AT) e azul brilhante remazol R-160 (AB) de meio aquoso sob diferentes parâmetros experimentais (efeito do pH da solução, efeito do tempo de contato e efeito da concentração do corante). O adsorvente foi caracterizado pela técnica de espectroscopia no infravermelho, sendo observado a presença de grupos funcionais característicos de compostos lignocelulósicos. As micrografias (MEV) indicaram uma superfície heterogênea e irregular para o material. O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi de 5,85. Nos estudos de adsorção foi observado que a remoção dos corantes foi maior em pH 2 (97,5%). O equilíbrio de adsorção foi obtido após 10 minutos de contato, com remoção de 91,5%, 92,7% e 93,4% dos corantes VR, AT e AB, respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção foram interpretados usando as equações de Langmuir e Freundlich. Os dados experimentais foram bem ajustados por ambos os modelos com $R^2 > 0,96$. A capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) foi de 5,76, 7,71, 12,00 mg g⁻¹ para VR, AT e AB, respectivamente. Os resultados mostram que a fibra de coco pode ser utilizada como um adsorvente alternativo para a remoção de corantes de solução aquosa.

Palavras-chave: adsorção, corante têxtil, adsorvente alternativo, fibra de coco (*Cocos nucifera* L.).

ABSTRACT

In this work, the adsorption capacity of coconut fiber (*Cocos nucifera* L.) was evaluated for the removal of the reactive textile dyes: red remazol RB 133% (VR), turquoise blue remazol G 133% (AT) and brilliant clue remazol R-160 G 133% (AB) from aqueous medium under different experimental parameters (effect of solution pH, effect of contact time and dye concentration). The adsorbent was characterized by the FTIR technique, being observed the presence of functional groups characteristic of lignocellulosic compounds. The micrographs (SEM) indicated the heterogeneity and irregularity of the material surface. The pH at the zero charge point (pH_{PCZ}) was 5.85. In the adsorption studies, it was observed that the removal of dyes was higher at pH 2 (97.5%). The adsorption equilibrium was obtained after 10 minutes of contact with removal of 91,5%, 92,7% and 93,4% of the dyes VR, AT and AB, respectively. The equilibrium adsorption data were interpreted using Langmuir and Freundlich equations. The experimental data were well adjusted by both models, with $R^2 > 0.96$. The maximum adsorption capacity (Q_{max}) has been found to be 5,76, 7,71 and 12,00 mg g⁻¹ to VR, AT and AB, respectively. The results showed that the coconut fiber could be an alternative adsorbent for dye removal from aqueous solution.

Keywords: adsorption, textile dye, alternative adsorbent, coconut fiber (*Cocos nucifera* L.).

1 INTRODUÇÃO

Corantes de uso industrial são moléculas orgânicas que geram cor intensa aos efluentes. Do ponto de vista ambiental, a presença dos corantes sintéticos na água, mesmo em pequenas quantidades, é indesejável tendo em vista que esses compostos e seus produtos de degradação, quando presentes em águas de abastecimento afetam a saúde pública por serem, em grande parte, carcinogênicos além de tóxicos ao meio ambiente, especialmente às algas (GUARATINI; ZANONI, 2000). Esses compostos interferem na absorção e reflexão da luz solar, interferindo no crescimento de algas e limitando a degradação química e biológica no meio aquático (IMMICH, 2006). Dessa maneira a retirada de corantes de efluentes torna-se de suma importância.

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para tratamento destes efluentes tem sido alvo de grande interesse devido ao aumento da conscientização e rigidez das regulamentações ambientais. As principais técnicas disponíveis para descoloração das águas de rejeitos envolvem, principalmente, processos de adsorção, precipitação, floculação, coagulação, processos oxidativos avançados, processos fotoquímicos, eletroquímicos e biodegradação (BALDISSARELLI, 2006; KUNZ *et al.*, 2002).

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção da cor, em termos de custo, flexibilidade, simplicidade de projeto, facilidade de

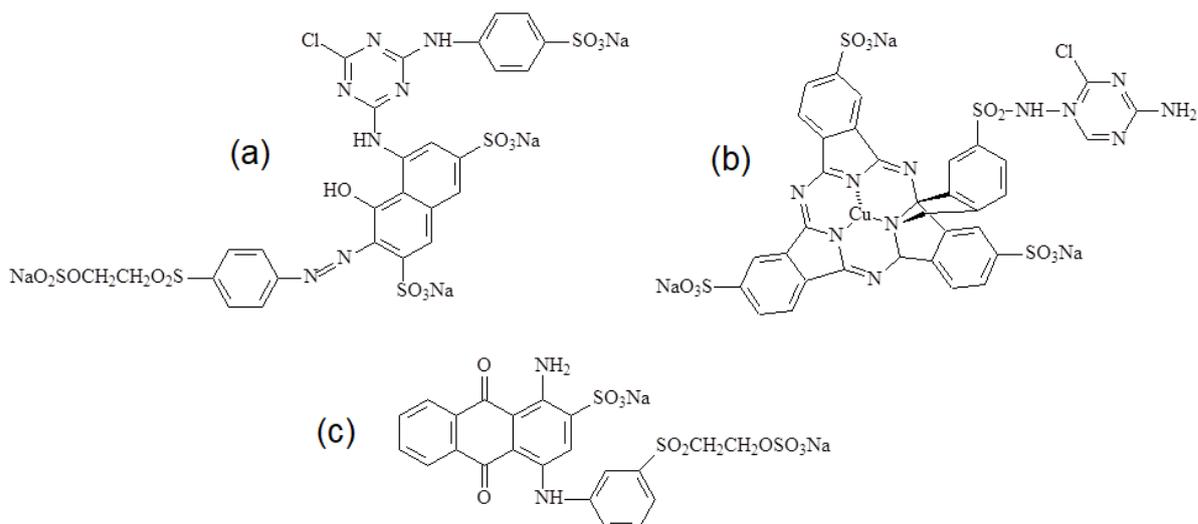
operação, etc. Carvão ativado tem sido, até agora, o adsorvente mais usado, no entanto, apresenta um custo elevado, considerando a enorme quantidade de efluente gerada pelas indústrias. Sendo assim, pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo ou não convencionais (ROYER *et al.*, 2009; ALBERTINI *et al.*, 2009; GUPTA; SUHAS, 2009).

Bagaço de caju (BRITO *et al.*, 2009), derivados da madeira ou da celulose (semente, casca de árvore) (CHEN *et al.*, 2017; ROYER, 2008), quitosana,²¹⁻²² folhas de Neem (IMMICH, 2006), casca de amendoim (SONG *et al.*, 2011), biomassa fúngica (PRIGIONE *et al.*, 2008), casca de coco (VIEIRA *et al.*, 2009), bucha vegetal (ALTINISIK *et al.*, 2010), são alguns exemplos de materiais de baixo custo que têm sido investigados em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos, apresentando diferentes graus de eficiência. Em alguns casos, estes materiais naturais são considerados resíduos agroindustriais (TUNÇ *et al.*, 2009), representando, dependendo do volume produzido, um problema ambiental, como é o caso da casca de coco (VIEIRA *et al.*, 2009). Sendo assim, importância do uso de materiais naturais como adsorventes alternativos torna-se ainda mais relevante.

No Brasil, apesar da diversidade biológica, a pesquisa sobre a adsorção de corantes e outros compostos orgânicos, potencialmente poluentes, empregando bioadsorventes é ainda limitada a poucos grupos de pesquisa, no entanto, os trabalhos que vêm sendo relatados na literatura mostram resultados promissores.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade adsorvente da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L., família Arecaceae) aos corantes reativos (**Figura 1**): vermelho remazol RB 133% (VR), azul turquesa remazol G 133% (AT) e azul brilhante remazol R-160 (AB), sob diferentes parâmetros experimentais (efeito do pH, efeito do tempo de contato e efeito da concentração do corante).

Figura 1. Estruturas moleculares dos corantes: (a) VR (vermelho remazol RB 133%); (b) AT (azul turquesa remazol G 133%); (c) AB (azul brilhante remazol R-160).



2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os corantes (vermelho remazol RB 133%, azul turquesa remazol G 133% e azul brilhante remazol R-160), foram gentilmente cedidos por uma fábrica de toalhas na cidade de São Carlos e foram utilizados sem tratamento prévio. As estruturas dos corantes são mostradas na Figura 1S (material complementar). Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido clorídrico (F. Maia), hidróxido de sódio (Cromoline), acetato de potássio (Quemis), fosfato de sódio monobásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Cinética Química), fosfato de sódio dibásico anidro (Na_2HPO_4) (Isofar), ácido acético (Isofar) e ácido fosfórico (Quemis). Os equipamentos utilizados foram: agitador magnético (Velp Científica), pHmetro (Labmeter, PHS-3B), moinho de facas (Solab, SL31), mesa agitadora (Nova Ética), espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (Shimadzu, FTIR Prestige 21), espectrofotômetro UV-vis (VARIAN, Cary 50). O potencial zeta foi obtido no equipamento ZetaSizer (Malvern). As medidas de área superficial, volume e diâmetro de microporos do adsorvente foram obtidas no equipamento ASAP 2010 (Micromeristic). A micrografia do adsorvente foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Jeol JSM-6610, acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS) (Thermo Scientific).

2.2 PREPARO DO ADSORVENTE

O material vegetal, casca de coco (mesocarpo de *Cocos nucifera*), foi obtido fresco na cidade de Catalão, Goiás. Para o preparo da fibra, a casca foi removida na forma de fatias finas e seca em estufa a 60 °C. Para a obtenção de partículas uniformes, o material seco foi triturado em um moinho de facas, e separado em peneiras granulométricas até a obtenção de partículas de tamanho entre 28 e 270 *mesh*. A seguir, o material peneirado foi lavado exaustivamente com água destilada, filtrado, seco em estufa a 60 °C e dividido em 3 porções (porções 1, 2 e 3). A porção 1 foi deixada em contato com água filtrada (2 horas), filtrada, seca e então armazenada, sendo este material denominado “*in natura*”. A porção 2 foi lavada com HCl 0,01 mol L⁻¹ por 2 horas, sob agitação e filtrada. A seguir foi novamente lavada com água destilada, até neutralização, filtrada, seca em estufa a 60 °C e armazenada até o momento dos ensaios. O mesmo procedimento foi realizado para a porção 3, no entanto, esta foi lavada com NaOH 0,01 mol L⁻¹.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O espectro infravermelho do adsorvente “*in natura*” foi obtido utilizando-se pastilhas de KBr na região 4000-400 cm⁻¹. As medidas do potencial zeta e de área superficial e volume dos poros do adsorvente foram realizadas na Central de Análise Multiusuário (CAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG). A determinação da área superficial e volume dos poros foi feita por adsorção/dessorção de nitrogênio (77 K) através do método BET. Para a determinação do potencial zeta o adsorvente foi macerado e peneirado (100 *mesh*), sonificado em água destilada por 5 min e deixado em repouso por 5 minutos. O sobrenadante foi analisado (ZetaSizer, CAM-IQ-UFG). As análises de MEV foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi determinado pelo método da adição de sólido (WANG *et al.*, 2008; SANTANA *et al.*, 2010). A uma série de erlenmeyers de 250 mL foram adicionados 45 mL de água e os valores de pH foram rigorosamente ajustados de 1 a 11 pela adição de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ e o volume final de cada frasco foi mantido em exatamente 50 mL pela adição de água após o ajuste do pH. O pH de cada frasco foi cuidadosamente anotado e 0,5 g do adsorvente *in natura* foi adicionado a cada frasco, que foi tampado imediatamente. As suspensões foram agitadas manualmente e

permaneceram em equilíbrio por 24 horas com agitação manual intermitente. A seguir a solução de cada frasco foi filtrada e o valor do pH da solução foi medida. A diferença entre os valores de pH inicial (pH_i) e pH final (pH_f), ΔpH , foram plotados em função de pH_i . O ponto de interseção da curva resultante com o eixo do pH_i fornece o valor de pH_{pcz} .

2.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES DOS CORANTES

Para cada corante, soluções estoque (1, 5 e 10 g L⁻¹) foram preparadas pela dissolução de uma massa exatamente conhecida em água destilada. As soluções de diferentes concentrações utilizadas nos ensaios foram obtidas pela diluição de volumes conhecidos da solução estoque em água destilada (para ensaios realizados em pH natural) ou em solução tampão (**Tabela 1**), dependendo do pH utilizado no ensaio.

Tabela 1. Componentes das soluções tampão 50 mmol L⁻¹ utilizadas no preparo das soluções dos corantes.

pH da solução	Componentes
2,00	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻
4,00	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻
5,00	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻

2.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para os ensaios de adsorção, a relação entre a quantidade de adsorvente e a quantidade de solução (dose do adsorvente), utilizada em todos os ensaios foi de 25 g L⁻¹, ou seja, 0,5 g do adsorvente e 20,00 mL da solução do corante testado, na concentração avaliada, foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e submetidos à agitação (150 rpm, utilizando-se uma mesa agitadora), durante o tempo de contato requerido (entre 1 e 30 min, dependendo do ensaio). A seguir a solução foi filtrada e sua concentração determinada através de espectrofotometria UV-vis. Todos os ensaios foram realizados em triplicata (n = 3), sob condições idênticas e à temperatura ambiente (23 ± 1 °C).

2.6 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

A avaliação da capacidade adsorvente do material, sob os diferentes parâmetros experimentais (efeito do tratamento do adsorvente, efeito do pH, efeito do tempo de contato e efeito da concentração do corante) foi feita pela comparação da concentração do corante no meio aquoso antes da adição do adsorvente e após a adição do mesmo, para cada um dos diferentes valores testados para o parâmetro em estudo. A porcentagem de remoção do corante pelo adsorvente (% R) foi calculada de acordo com a equação (1):

$$\% R = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{medida}})}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

onde C_{inicial} é a concentração do corante na solução antes da adição do adsorvente; C_{medida} é a concentração do corante na solução após o tratamento com o adsorvente.

A determinação das concentrações de corante antes e após os ensaios de adsorção foram feitas através de espectroscopia UV-Vis. Para cada corante e valor de pH avaliado, foram construídas curvas de calibração de absorvância versus concentração, obedecendo à relação linear de Beer-Lambert. Para a construção das curvas, os valores de absorvância das soluções foram obtidos para o comprimento de onda máximo (λ_{max}) de cada corante em cada valor de pH, conforme descrito na **Tabela 2**.

Tabela 2. Valores do comprimento de onda máximo (λ_{max} , nm) dos corantes em cada pH avaliado.

Corante	pH natural	pH 2,00	pH 4,00	pH 5,00
VR (vermelho remazol RB 133%)	514,9 (pH = 6,32)	514,9	514,9	519,9
AT (azul turquesa remazol G 133%)	665,1 (pH = 6,27)	630,1	630,1	625,1
AB (azul brilhante remazol R-160%)	590,0 (pH = 6,55)	590,0	590,0	590,0

2.7 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DO ADSORVENTE

Soluções 10 mg L^{-1} do corante VR (vermelho remazol RB 133%), preparadas em água (“*solução natural*”) e em solução tampão ácido acético/acetato de potássio, 50 mmol L^{-1} , pH 4,00 (“*solução ácida*”), foram utilizadas para avaliar a influência do tratamento dado ao adsorvente (“*in natura*”, tratado com HCl e tratado com NaOH) na capacidade de remoção de cor do meio. Assim, para cada adsorvente foram realizados ensaios de adsorção (tempo de contato: 30 min) com a solução ácida e com a solução natural do corante. Estes ensaios foram realizados em duplicata.

2.8 INFLUÊNCIA DO pH

Para verificar a influência do pH, os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata, com soluções 10 mg L^{-1} do corante VR, preparadas em pH natural (solução do corante preparada em água destilada) e em pH 2,00; 4,00 e 5,00 (solução preparada no tampão adequado). O tempo de contato utilizado nos ensaios foi de 30 min. O mesmo procedimento foi realizado para os corantes AT e AB, com tempo de contato de 20 e 30 min, respectivamente.

2.9 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO

Para avaliar a influência do tempo de contato, os ensaios de adsorção foram realizados, em triplicata, com as soluções 10 mg L^{-1} de cada corante, preparada em solução tampão no pH selecionado (estabelecido nos ensaios realizados previamente), para os seguintes tempos de contato: 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 20 min, para o corante AT, e 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 30 min para os corantes VR e AB.

2.10 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE

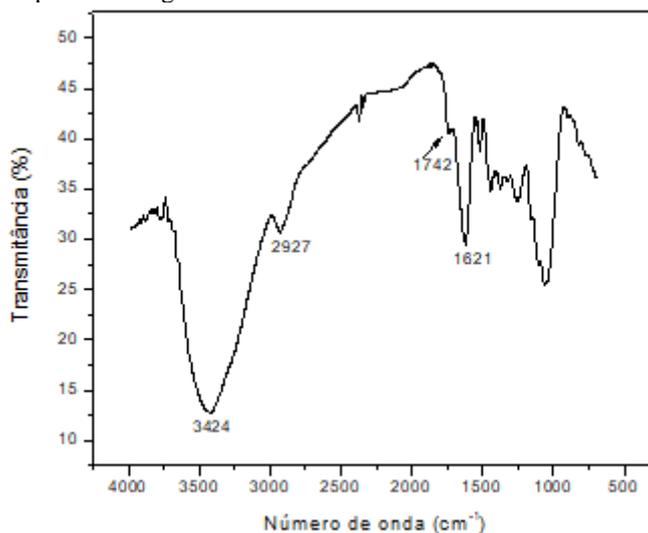
Para cada corante avaliado, após o estabelecimento do pH e do tempo de equilíbrio do processo de adsorção, foram realizados ensaios de adsorção, em duplicata, variando-se a concentração das soluções nos intervalos de concentração: $10\text{-}544 \text{ mg L}^{-1}$ (VR), $10\text{-}596 \text{ mg L}^{-1}$ (AT) e $10\text{-}544 \text{ mg L}^{-1}$ (AB).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O espectro de infravermelho (**Figura 2**) da fibra de coco tratada com água (*in natura*) foi apresentada bandas características, indicando a presença dos seguintes grupos funcionais no adsorvente: hidroxila (3424 cm^{-1}), metila (2927 cm^{-1}), carboxilato (1621 cm^{-1}), carboxila (1742 cm^{-1}).

Figura 2. Espectro na região do infravermelho da fibra de coco tratada com água.

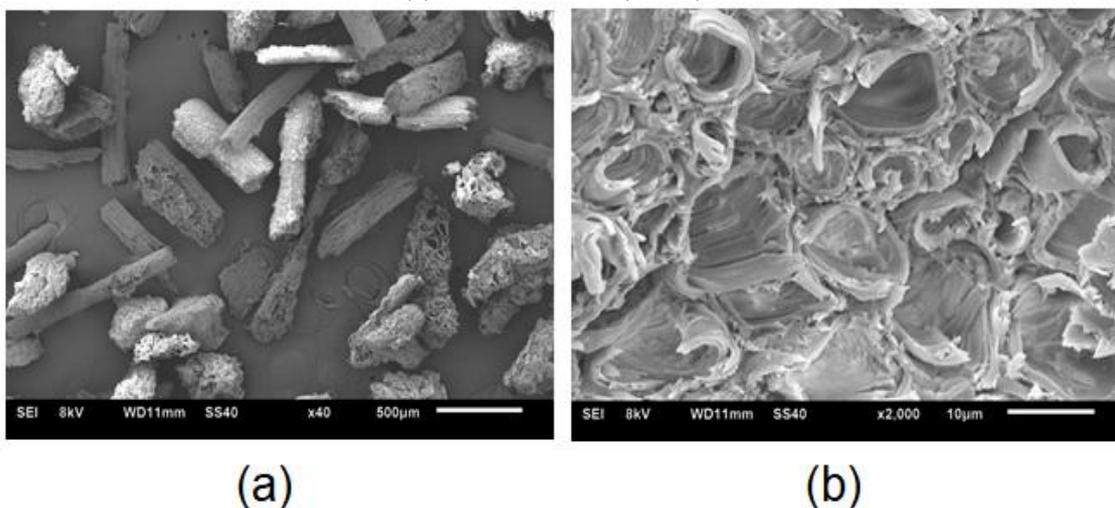


A área superficial externa do adsorvente foi de $3,64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com diâmetro de poro de $3,48 \text{ nm}$. A área superficial específica está relacionada aos sítios ativos na superfície

do adsorvente, podendo influenciar na capacidade de troca iônica do material. Rocha et al.²⁸ obtiveram área superficial de $13,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para mesocarpo de coco verde. Mesmo tendo apresentado um valor baixo para área superficial, a superfície ativa do adsorvente foi capaz de promover uma adsorção significativa dos compostos estudados.

Através da micrografia (**Figura 3**), pode-se observar que as partículas do adsorvente são bastante irregulares com algumas mais compactas e outras apresentando muitas cavidades (poros).

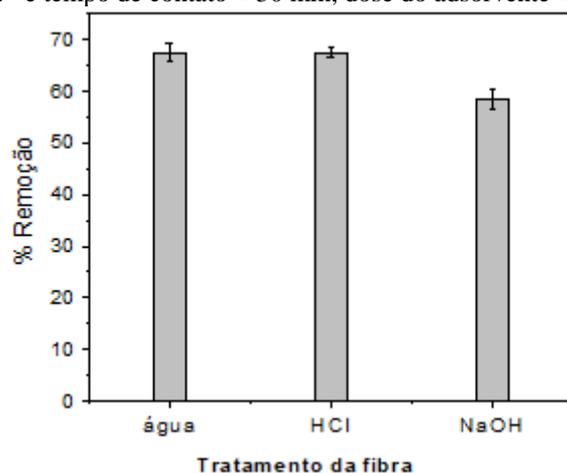
Figura 3. Imagens MEV do adsorvente produzido a partir da fibra de coco. (a) vista longitudinal (40x); (b) vista transversal (2000x)



3.2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DO ADSORVENTE

O tratamento preliminar da fibra de coco com água destilada, ácido ou base foi realizado a fim de verificar se a capacidade de adsorção da fibra pode ser melhorada. Assim, após cada pré-tratamento os adsorventes foram submetidos a ensaios de adsorção, em triplicata, utilizando-se 0,5 g do adsorvente e 20,00 mL da solução 10 mg L^{-1} do corante VR, em $\text{pH} = 4,00$. Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 4**.

Figura 4. Efeito do tratamento da fibra de coco na remoção do corante vermelho remazol RB 133% (C = 10 mg L⁻¹ e tempo de contato = 30 min, dose do adsorvente = 25 g L⁻¹).

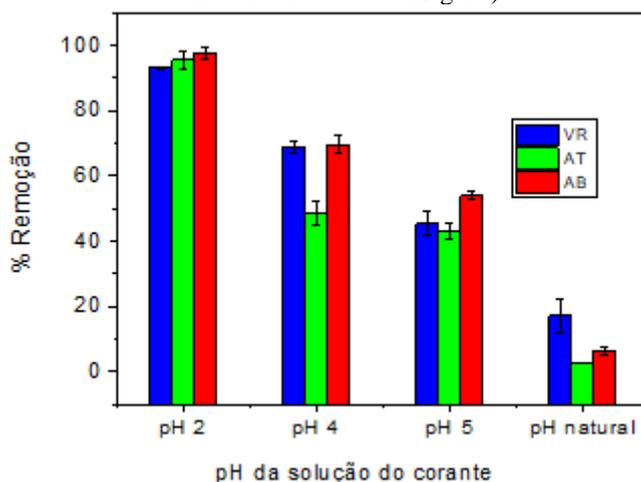


O adsorvente tratado com NaOH apresentou menor capacidade de remoção de cor da solução (59,8%). Já os tratados com água (68,8%) e com HCl (68,4%) foram mais eficientes, apresentando capacidades de remoção de cor muito semelhantes. Neste caso, optou-se por utilizar o adsorvente *in natura*, tratado apenas com água, nas demais etapas do trabalho para simplificar o procedimento. Robinson et al. (2002) concluíram que o pré-tratamento químico de resíduos agroindustriais não modificou a porcentagem de adsorção de corantes, sendo a área superficial o fator de maior impacto na eficiência de adsorção dentre os parâmetros estudados pelos autores.

3.3 INFLUÊNCIA DO pH

Foram feitos ensaios de adsorção no pH natural de cada corante (**Tabela 2**) e em pH 2,00, 4,00 e 5,00. Os resultados obtidos nos ensaios em diferentes valores de pH mostraram que a remoção dos corantes do meio aquoso por adsorção na fibra de coco *in natura* é dependente do pH da solução (**Figura 5**).

Figura 5. Efeito do pH da solução na remoção dos corantes (C = 10 mg L⁻¹, tempo de contato = 30 min, dose do adsorvente = 25 g L⁻¹).



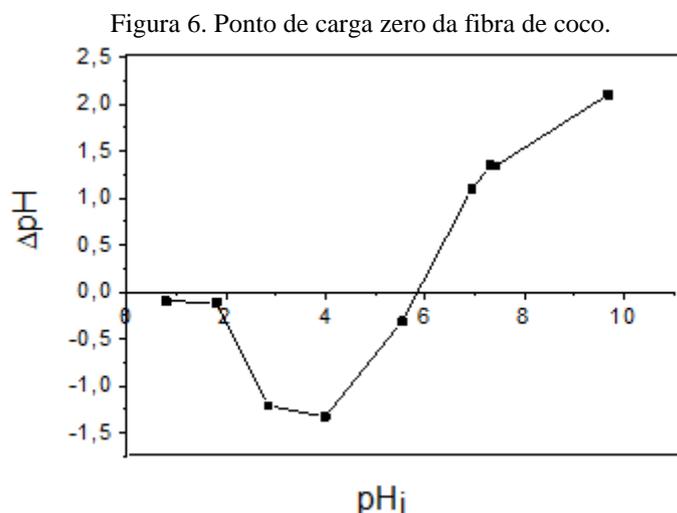
A quantidade do corante AB adsorvido aumentou consideravelmente de 6,38 ($\pm 1,32$) % em pH natural para 97,50 ($\pm 1,66$)% em pH 2,00. Os demais corantes estudados apresentaram a mesma tendência, ou seja, a adsorção aumenta à medida que o pH do meio diminui, sendo que a máxima remoção foi observada em pH 2,00 para todos os corantes. Um efeito de pH similar também foi observado por outros autores na adsorção de diferentes corantes reativos por bioadsorventes (VIEIRA *et al.*, 2009).

A fibra de coco é composta por fibras celulósicas naturais. Na superfície da fibra estão presentes, principalmente, grupos carboxila, carboxilato e hidroxila. Assim, as variações no pH afetam o processo de adsorção em função de hidroxilação, dissociação ácido-base e formação de complexo na superfície do adsorvente (VIEIRA *et al.*, 2009). Além disso, os corantes avaliados possuem grupos reativos que, em solução aquosa, ionizam-se em alto grau para formar ânions coloridos devido aos grupos sulfonato, negativamente carregados (SO₃²⁻).

O potencial zeta do adsorvente, obtido em pH natural (-27,0mV) mostrou que em solução aquosa (pH natural do corante) a superfície do adsorvente está negativamente carregada desfavorecendo o processo de adsorção dos corantes avaliados. Conforme o pH da solução diminui, mais prótons estarão disponíveis para protonar os grupos funcionais na superfície do adsorvente, que torna-se positiva, devido aos íons hidrônio que a circundam.

O mecanismo de adsorção pode ser mais bem compreendido pela determinação do valor do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente, onde a adsorção de ânions é favorecida em valores de pH \leq pH_{pcz}.

O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente ($\Delta pH = 0$) foi de 5,85 (**Figura 6**). Uma vez que a adsorção de ânions é favorecida em valores de $pH \leq pH_{pcz}$.

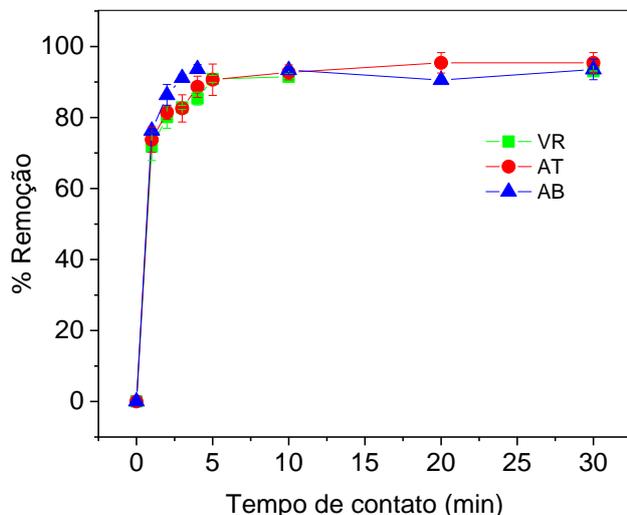


Assim, a adsorção de ânions é favorecida para valores de $pH \leq 5,85$. A atração eletrostática entre os grupos ativos carregados positivamente na superfície do adsorvente e as moléculas do corante negativamente carregadas tornam-se mais intensas conforme o pH diminui, favorecendo a adsorção dos corantes e, portanto, o processo de remoção de cor. Da mesma forma, à medida em que o pH da solução aumenta, a quantidade de sítios carregados negativamente na superfície do adsorvente também irá aumentar e, devido à repulsão eletrostática (VIEIRA *et al.*, 2009; TUNÇ *et al.*, 2009) o processo de adsorção dos ânions do corante será menos favorecido, principalmente para $pH \geq pH_{pcz}$, conforme observado para os ensaios em pH natural, onde a remoção de cor da solução não foi superior a 18%. A partir dos resultados obtidos nestes ensaios, optou-se por utilizar soluções dos corantes em pH 2,00 nos experimentos seguintes.

3.4 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO

A adsorção dos corantes, na concentração 10 mg L^{-1} ($pH = 2,00$), foi avaliada em função do tempo de contato para determinar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção. Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 7** e indicam uma cinética de adsorção rápida, principalmente nos primeiros 5 minutos de contato, no qual foi observada uma remoção de até 93,0% para o corante AB. Após 5 minutos, a adsorção ocorre mais lentamente e o equilíbrio químico é atingido em 10 minutos, com uma remoção de 91,5%, 92,7% e 93,4% para os corantes VR, AT e AB, respectivamente.

Figura 7. Influência do tempo de contato na remoção dos corantes pela fibra de coco ($C = 10 \text{ mg L}^{-1}$, dose do adsorvente = 25 g L^{-1} , $\text{pH} = 2,00$).

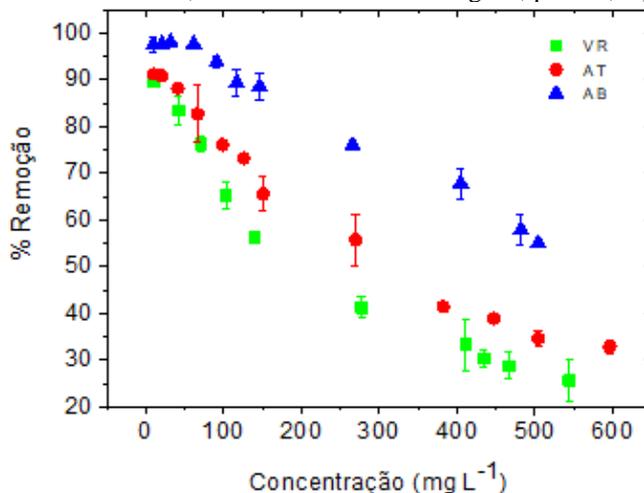


3.5 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE

A adsorção dos corantes foi estudada em $\text{pH} = 2,00$ e à temperatura ambiente ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) para os seguintes intervalos de concentração: $10\text{-}544 \text{ mg L}^{-1}$ (VR), $10\text{-}596 \text{ mg L}^{-1}$ (AT) e $10\text{-}544 \text{ mg L}^{-1}$ (AB). O tempo de equilíbrio utilizado foi de 10 minutos de contato entre 20,00 mL da solução e 0,5 g do adsorvente.

Os resultados obtidos (**Figura 8**) mostram que a fibra de coco foi eficiente na remoção dos corantes, principalmente para as soluções de concentração 10 mg L^{-1} , para as quais foram observadas a remoção de 97,5%, 91,2% e 89,5%, para os corantes AB, AT e VR, respectivamente.

Figura 8. Eficiência na remoção da cor da solução para as diferentes concentrações avaliadas (tempo de contato = 10 min, dose do adsorvente = 25 g L^{-1} , $\text{pH} = 2,00$).



A capacidade de adsorção da fibra de coco diminui com o aumento na concentração da solução, para todos os corantes estudados. Isso pode ser entendido pela saturação dos sítios de adsorção da fibra pela maior quantidade de corante. Mesmo para as maiores concentrações avaliadas (544 mg L⁻¹ para VR, 596 mg L⁻¹ para AT e 504 mg L⁻¹ para AB), ainda foi possível observar a remoção da cor: 55,0%, 32,8% e 25,7% e para AB, AT e VR, respectivamente.

Os resultados obtidos indicam que a fibra de coco possui um grande potencial para ser empregada como adsorvente para a remoção dos corantes estudados. Sendo assim, o processo de adsorção foi avaliado quantitativamente através da equação (2):

$$q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})}{m} \times V \quad (2)$$

onde q_{eq} é a quantidade de corante adsorvido na fibra de coco (mg g⁻¹), no equilíbrio; C_i é a concentração inicial do corante (mg L⁻¹); C_{eq} é a concentração do corante (mg L⁻¹) na fase aquosa após o equilíbrio; V é o volume (L) da solução de corante em contato com o adsorvente; m é massa (g) do adsorvente em contato com a solução do corante.

A isoterma de equilíbrio de adsorção, gráfico de q_{eq} vs C_{eq} , expressa a relação entre a massa do corante adsorvido à uma determinada temperatura, pH, tamanho de partícula, concentração do corante na fase aquosa, entre outros. As isotermas de adsorção também permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (K_{ads}) e a quantidade máxima de corante que o material pode reter em sua superfície (Q).

Existem diferentes modelos de adsorção, para diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico adsorptivo aos dados experimentais obtidos propicia um melhor conhecimento do mecanismo envolvido no processo como um todo (ROYER *et al.*, 2009). Para determinar o mecanismo de adsorção dos corantes no adsorvente, os dados experimentais foram aplicados aos modelos não lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich.

A teoria de Langmuir assume que ocorre uma cobertura em monocamada do adsorbato sobre uma superfície homogênea do adsorvente (WANG *et al.*, 2008). Este modelo também considera que não existe interação entre as espécies do adsorbato. A equação para isoterma de Langmuir é descrita pela equação (3):

$$q_{eq} = \frac{k_L Q C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (\text{Isoterma de Langmuir}) \quad (3)$$

onde q_{eq} é a quantidade de corante adsorvido na fibra de coco (mg g^{-1}), no equilíbrio; C_{eq} é a concentração do corante (mg L^{-1}) na fase aquosa após o equilíbrio; Q é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) relacionada à constante de equilíbrio químico.

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio (R_L), descrito pela equação (4). O valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável (ANNADURAI *et al.*, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_i} \quad (4)$$

onde C_i é a concentração inicial mais alta do corante (mg L^{-1}).

O modelo de Freundlich considera uma multicamada do adsorbato em uma superfície de adsorção heterogênea (WANG *et al.*, 2008). A equação para a isoterma de Freundlich é dada pela equação (5):

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^n \quad (\text{Isoterma de Freundlich}) \quad (5)$$

onde k_F é a constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$], que está relacionada à capacidade de adsorção (ROBINSON *et al.*, 2002); n é a intensidade de adsorção (expoente de Langmuir), relacionada à energia de adsorção. Se n varia de 1 a 10, o processo de adsorção é favorável (ANNADURAI *et al.*, 2008).

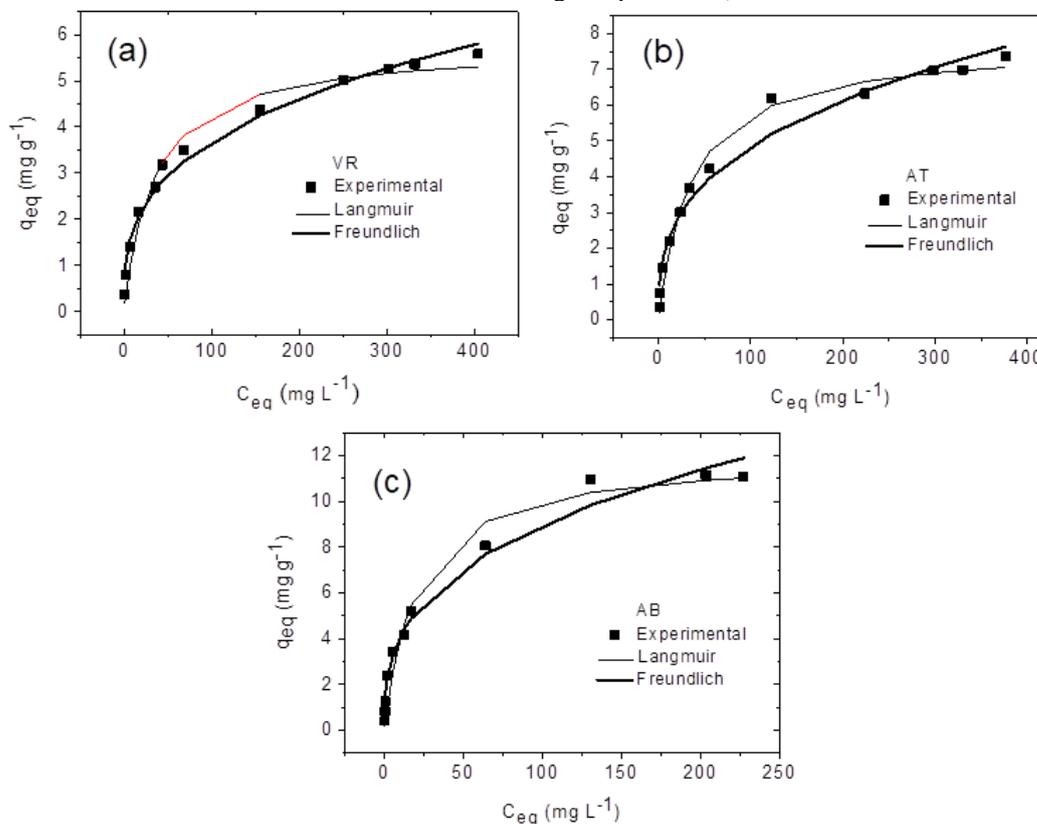
O método não linear foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich, usando o software OriginPro 7.0. O teste *Chi-square* (χ^2) também foi usado para determinar o melhor ajuste dos modelos das isotermas (REDDY *et al.*, 2011):

$$\chi^2 = \sum_i^n \frac{(q_{i \text{ experimental}} - q_{\text{modelo}})^2}{q_{\text{modelo}}} \quad (6)$$

onde q_{modelo} é cada valor de q predito pelo modelo ajustado, $q_i experimental$ é cada valor de q obtido experimentalmente e n é o número de experimentos realizados.

As isotermas de adsorção são mostradas na **Figura 9**. Como pode ser observado, a quantidade adsorvida (q_{eq}) aumenta com o aumento da concentração de equilíbrio, de 0,36 até 5,58 mg L⁻¹ para VR, de 0,37 até 7,36 mg L⁻¹ para AT e de 0,39 até 11,09 mg L⁻¹ para AB, sendo que para todos os corantes foi observado estabilização para q_{eq} , ou seja, a saturação do adsorvente foi alcançada.

Figura 9. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes pela fibra de coco. Comparação entre os dados experimentais (pontos) e os preditos pelos modelos de Langmuir e Freundlich (linhas). Intervalos de concentração: (a) vermelho remazol (VR): 10-544 mg L⁻¹; (b) azul turquesa remazol (AT): 10-596 mg L⁻¹; (c) azul brilhante remazol (AB): 10-504 mg L⁻¹. (T = 23 ± 1 °C, tempo de contato = 10 min, dose do adsorvente = 25 g L⁻¹, pH = 2,00).



Os valores das constantes das isotermas, coeficiente de correlação (R^2) e χ^2 para modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Valores dos parâmetros ajustados para as isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos corantes vermelho remazol (VR), azul turquesa (AT) e azul brilhante (AB) pela fibra de coco.

	VR	AT	AB
Langmuir			
$Q_{\text{máx}} \pm \text{DPR} (\%) (\text{mg g}^{-1})$	$5,76 \pm 5,34$	$7,71 \pm 3,01$	$12,00 \pm 5,52$
$k_L \pm \text{DPR} (\%) (\text{L mg}^{-1})$	$0,0288 \pm 14,8$	$0,0284 \pm 12,0$	$0,0498 \pm 22,1$
R_L	0,05999	0,05585	0,03839
R^2	0,97687	0,98609	0,96663
χ^2	1,05634	0,92115	7,24882
Freundlich			
$k_F \pm \text{DPR} (\%) (\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	$0,8260 \pm 9,894$	$1,0092 \pm 13,818$	$1,8499 \pm 11,594$
$n \pm \text{DPR} (\%)$	$3,078 \pm 5,716$	$2,932 \pm 7,619$	$2,914 \pm 6,985$
R^2	0,98371	0,97263	0,98069
χ^2	0,45403	0,88485	1,0706

Como pode ser observado, o menor valor obtido para R^2 foi 0,96663 (AB, modelo de Langmuir), indicando que houve um bom ajuste não linear para ambos os modelos, visto que para curvas não lineares, valores de $R^2 \geq 0,85$ podem ser considerados como um bom ajuste (PASSOS *et al.*, 2006).

Nas condições estudadas, os valores do parâmetro de equilíbrio (R_L) do modelo de Langmuir encontram-se na faixa de 0-1 para todos os corantes, indicando adsorção favorável (ANNADURAI *et al.*, 2008). Foi observada uma capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de 5,76, 7,71 e 12,0 mg g^{-1} para os corantes VR, AT e AB, respectivamente. O valor de Q_{max} obtido foi 33,9% maior para o corante AT e 108,3% maior para AB em relação ao corante VR.

Os pontos experimentais foram bem ajustados por ambos os modelos. No entanto, pela comparação dos resultados, em termos de χ^2 e R^2 , observou-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor representou o equilíbrio de adsorção dos corantes estudados sobre a fibra de coco (menores valores de χ^2 para todos os corantes) e os valores obtidos para o parâmetro n foram $3,0781 \pm 0,1797$, $2,9317 \pm 0,2234$ e $2,9139 \pm 0,2035$ para os corantes VR, AT e AB, respectivamente, indicando que a adsorção destes corantes na superfície do adsorvente é favorável nas condições estudadas ($1 \leq n \leq 10$). Além disso, os valores de desvio padrão relativo (DPR) dos parâmetros das isotermas foram menores (DPR $\leq 13,8\%$) para o modelo de Freundlich do que para o modelo de Langmuir (DPR $\leq 22,1\%$).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fibra de coco foi bastante eficiente na remoção dos corantes estudados, após a otimização do pH do meio (pH = 2,00). Observou-se uma cinética de adsorção rápida, com o equilíbrio sendo atingido em 10 minutos e com remoção de cor da solução de até

97,5% quando foi utilizado 25,0 g de adsorvente por litro de solução aquosa de corante. Com o aumento da concentração da solução, foi observado aumento na quantidade de corante adsorvido na fibra de coco: 5,58 mg g⁻¹, 7,36 mg g⁻¹ e 11,09 mg g⁻¹, para os corantes VR, AT e AB, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que a fibra da casca de coco possui um grande potencial para ser utilizada como adsorvente alternativo de baixo custo para tratamento de efluentes têxteis contaminados com os corantes VR, AT e AB.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LabMic/UFG pelas medidas de MEV, ao CAM/IQ/UFG pelas medidas de potencial zeta e área superficial, à realização do trabalho e à Fábrica de Toalhas São Carlos pela doação dos corantes utilizados.

REFERÊNCIAS

- ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO-FILHO, L. G. Elimination of dyes from aqueous solutions using iron oxides and chitosan as adsorbents. A comparative study. **Química Nova**, v.32, n.5, p.1239-1244, 2009.
- ALTINISIK, A.; GUR, E.; SEKI, Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n.1-3, p. 658-664, 2010.
- ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n.1, p. 337-346, 2008.
- BALDISSARELLI, Vanessa Zanon. **Estudo da Adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.
- BRITO, E. S.; MOREIRA, S. A.; NASCIMENTO, R. F.; OLIVEIRA, A. G.; SOUSA, F. W. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, v.32, n.7, p.1717-1722, 2009.
- CHEN, C.; FU, Y.; YU, LI-LI; LI, J.; LI, DE-QUIANG. Removal of methylene blue by seed-watermelon pulp-based low-cost adsorbent: Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v.38, n.8, p.1142-1146, 2017.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v.23, n.1, p.71-78, 2000.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **J. of Environmental Management**, v.90, p.2313-2342, 2009.
- IMMICH, Ana Paula Serafini. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
- PASSOS, C. G.; RIBASKI, F. S.; SIMON, N. M.; SANTOS JR., A. A.; VAGHETTI, J. C. P.; BENVENUTTI, E. V.; LIMA, E. C. Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.302, n.2, p.396-407, 2006.
- PRIGIONE, V.; VARESE, G. C.; CASIERI, L.; MARCHISIO, V. F. Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses. **Bioresource Technology**, v.99, p.3559-3567, 2008.

REDDY, D. H. K.; RAMANA, D. K. V.; SESHAIHAH, K.; REDDY, A. V. R. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, v.268, n.1-3, p.150-157, 2011.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource Technology**, v.85, n.2, p.119-124, 2002.

ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; CALVETE, T.; VESES, R. C. Applications of Brazilian pine-fruit Shell i-n natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – kinetic , and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1213-1222, 2009.

SANTANA, S. A. A.; VIEIRA, A. P.; SILVA-FILHO, E. C.; MELO, J. C. P.; AIROLDI, C. Immobilization of ethylenesulfide on babaçu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n.1-3, p. 714-719, 2010.

SONG, J.; ZOU, W.; BRIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination**, v.265, n.1-3, p.119-125, 2011.

TUNÇ, O.; TANACI, H.; AKSU, Z. J. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n.1, p. 187-198, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babaçu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n.2-3, p. 1272-1278, 2009.

WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A. Removal of methylene blue from aqueous solutin using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.322, n.1-3, p.47-53, 2008.