

## Caracterização de carbonos mesoporosos e o emprego na adsorção de corantes têxteis

### Characterization of mesoporous carbons and their use in the adsorption of textile dyes

Lizandra da Costa Brasil Pontes<sup>1</sup>, Joel Miguel Nunes de Souza Júnior<sup>2</sup>, Fabiano Bisinella Scheufele<sup>3</sup>, Ernesto Osvaldo Wrasse<sup>4</sup>

#### RESUMO

A produção e uso de corantes têxteis geram efluentes prejudiciais ao meio ambiente. Dentro desse cenário, os carbonos mesoporosos apresentam-se como materiais tecnologicamente mais avançados, do que os tradicionais carvões ativados para a adsorção dos corantes. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar dois carvões mesoporosos produzidos por diferentes *templates* de sílica (CMO-A200 e CMO-A380), e avaliar seu potencial na adsorção dos corantes têxteis: azul de metileno (AM) e reativo azul 5G (A5G). Os materiais foram caracterizados em termos de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de raios X por dispersão em energia e pH<sub>pcz</sub>. Em seguida, para analisar os grupos funcionais superficiais e aprofundar a compreensão de sua interação com os corantes, foi realizada a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Observou-se sólidos altamente porosos com composição majoritária de carbono e oxigênio. Além disso, as análises espectroscópicas fornecem informações valiosas sobre a composição química e as interações superficiais. Desta forma, com base nos resultados obtidos foi possível caracterizar os carbonos mesoporosos em termos de química de superfície, permitindo uma melhor compreensão dos mecanismos de adsorção dos corantes têxteis e, conseqüentemente, gerando informações importantes para subsidiar o design e *scale-up* do processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; Carvões Mesoporosos Ordenados; Corantes têxteis;

#### ABSTRACT

The production and use of textile dyes generate harmful effluents into the environment. Within this scenario, mesoporous carbons present themselves as more technologically advanced materials than traditional activated carbons for the adsorption of dyes. Therefore, the objective of the present work was to characterize two mesoporous carbons produced by different silica templates (CMO-A200 and CMO-A380), and evaluate their potential in the adsorption of textile dyes: methylene blue and reactive blue 5G. The materials were characterized in terms of Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and pH<sub>pcz</sub>. Then, to analyze the surface functional groups aiming to better understand their interaction with the dyes, Fourier transform infrared spectroscopy was performed. Highly porous solids with a majority composition of carbon and oxygen were observed. Furthermore, spectroscopic analyzes provide valuable information about chemical composition and surface interactions. In this way, based on the obtained results, it was possible to characterize the mesoporous carbons in terms of surface chemistry, allowing a better understanding of the adsorption mechanisms of textile dyes and, consequently, generating important information to support the design and scale-up of the process.

**KEYWORDS:** adsorption; mesoporous carbons; textile dyes.

<sup>1</sup> Discente do Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: lizandrabrasilpontes@gmail.com. ID Lattes: 6647837131285269.

<sup>2</sup> Discente do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: jmnsjr@gmail.com. ID Lattes: 9230327088018010.

<sup>3</sup> Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: fabianob@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4578180806056815.

<sup>4</sup> Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: eowrasse@utfpr.edu.br. ID Lattes: http://lattes.cnpq.br/8403511647803361.

## INTRODUÇÃO

Os corantes têxteis desempenham um papel fundamental nas operações fabris, devido à sua capacidade de entregar uma intensa coloração. Contudo, ao interagirem com o meio ambiente, tendem a gerar impactos negativos, principalmente devido a sua dificuldade de degradação (PEIXOTO et al., 2013). Além disso, em ambientes aquáticos, podem interferir na fotossíntese e causar consequências prejudiciais a todo ecossistema (CATANHO et al., 2006).

Nesse contexto, é possível aplicar materiais como Carbonos Mesoporosos Ordenados (CMO) na adsorção de corantes têxteis. Esse material tem natureza carbonácea com uma estrutura porosa regularmente distribuída, o que promove uma maior eficiência na adsorção de moléculas alvo (FUNENGA, 2023).

Portanto, o objetivo do presente trabalho é caracterizar dois carvões mesoporosos ordenados produzidos por diferentes *templates* a base de sílica (CMO-A200 e CMO-A380), e compreender seus efeitos na adsorção dos corantes têxteis: azul de metileno (AM) e reativo azul 5G (5G).

## MÉTODO

### CARACTERIZAÇÃO DOS CMOS

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizada na Universidade Federal do Paraná (UFPR), *campus* Palotina, foi utilizada para amplificação em alta resolução de uma parte da amostra. O equipamento empregue foi o microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 TESCAN, no qual duas ampliações, de 10.000 a 50.000 vezes, em módulo BSE (backscattering) com detectores de elétrons retro-espalhados e módulo SE (secondary electron) com detectores de elétrons retro-espalhados e secundários, foram utilizadas.

Em conjunto, o sistema de EDS (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) composto de um detector de raios X da marca Oxford Instruments, modelo x-act, foi acoplado ao MEV, o que permitiu a identificação e distribuição de elementos químicos. Essa análise também foi desenvolvida na UFPR, *campus* Palotina.

As análises de fisissorção de  $N_2$  foram realizadas na UFPR - *campus* Palotina. Utilizando o equipamento Quantachrome Nova 2000e (77 K), em pressões relativas entre  $10^{-6}$  a 1, visando quantificar os parâmetros texturais dos materiais: área superficial e volume total e de microporos ( $S_{total}$ ,  $S_{micro}$ ,  $V_{total}$ ,  $V_{micro}$ ) e diâmetro médio de poros ( $d_p$ ).

Ademais, foram avaliados o ponto de carga zero (pHpzc) e a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Em relação ao pHpzc, a metodologia empregada foi adaptada de Regalbuto e Robles (2004). Os ensaios foram realizados em triplicata, a partir de soluções aquosas de NaCl ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) com o pH variando entre 2 e 12, em contato com 50 mg do adsorvente.

Já no que se refere ao FT-IR, foi realizada a maceração do mínimo de carvão com 200 mg de KBr. Em seguida, o pó resultante foi prensado para produção de pastilhas que foram submetidas a leitura no equipamento PerkinElmer – Frontier FT-IR da UTFPR *campus* Toledo. Os ensaios ocorreram em comprimentos de onda entre 450 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  e 16 acumulações por amostra. Essas análises também foram realizadas com carvões pós adsorção.

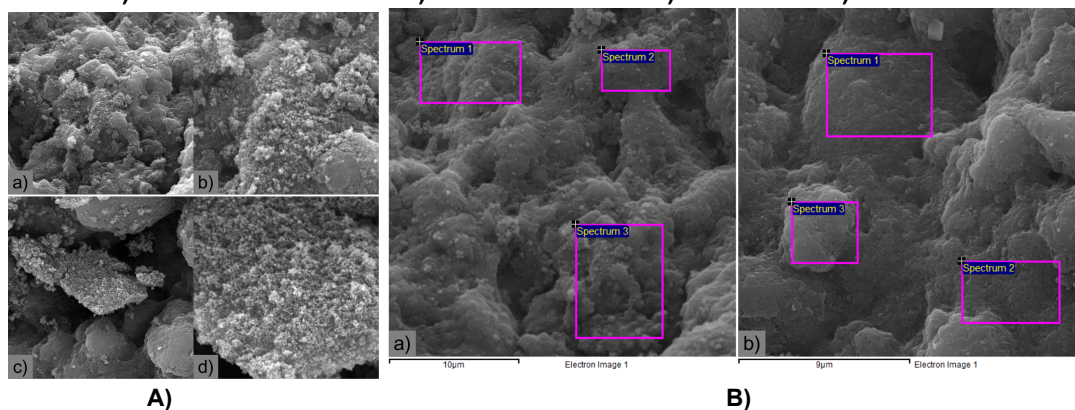
Por fim, foram realizados ensaios de adsorção. Os ensaios foram desenvolvidos em duplicata e as condições foram determinadas a partir de ensaios preliminares. Adicionou-se 0,03 g de adsorvente em 30 mL de solução de corante (100  $\text{mg L}^{-1}$ ; pH 7 e 2) em Erlenmeyer de 125 mL. Manteve-se a mistura em agitação 150 rpm a 30°C por 24 h. Posteriormente, foram retiradas alíquotas para realizar a leitura em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de máxima absorção de luz de cada corante (AM – 665 nm e A5G – 620 nm). Por último, foi analisado o efeito do pH sob a capacidade de adsorção.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### MEV-EDS

A morfologia superficial dos dois carvões mesoporosos estudados no presente artigo, CMO-A200 e CMO-A380, podem ser visualizados na Figura 1 - A), juntamente com a composição elementar da superfície por EDX (Figura 1 - B).

Figura 1 - A) MEV dos sólidos a) CMO-A200 10.000x e b) CMO-A200 40.000x, c) CMO-A380 10.000x e d) CMO-A380 40.000x. B) EDS dos sólidos a) CMO-A200 b) CMO-A380



Fonte: Autoria própria (2023).

A análise MEV demonstrou que os sólidos apresentam uma superfície rugosa e aspectos semelhantes entre si. Observa-se partículas de tamanho e formas irregulares. Segundo Do e Do (2006), a alta porosidade (vide resultados de Fisissorção de  $\text{N}_2$ ) observada nos materiais se torna um fator decisivo para a adsorção dos corantes.

A Figura 1 - B) representa a superfície de uma área específica dos sólidos avaliados. A partir da espectroscopia de energia dispersiva de raios X, obteve-se os seguintes resultados de composição elementar: CMO-A200 (C: 68,71  $\pm$  2,49; O: 20,98  $\pm$  1,96; Si: 10,31  $\pm$  1,89) e CMO-A380 (C: 87,62  $\pm$  0,3; O: 7,64  $\pm$  0,36; Si: 4,24  $\pm$  0,34). A

partir dos resultados, pode-se concluir que os carvões são majoritariamente compostos de carbono e oxigênio, decorrentes do precursor de carbono (sacarose). Além disso, observa-se o silício associado a resquícios dos *template* de sílica (A200 e A380) (CHECHIN *et al.* 2023).

#### FISSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

Foram alcançados os seguintes resultados dos parâmetros texturais: CMO-A200 [S<sub>total</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>): 1081,0; S<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>): 591,5; V<sub>total</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>): 0,6195; V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>): 0,2102; d<sub>p</sub> (nm): 5,48] e CMO-A380 [S<sub>total</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>): 765,9; S<sub>micro</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>): 438,0; V<sub>total</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>): 0,4803; V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>): 0,1556; d<sub>p</sub> (nm): 5,67].

Em geral, verifica-se que ambos os CMOs apresentaram elevadas áreas superficiais, incluindo microporosidade. O CMO-A200 apresentou maior quantidade tanto de área total, quanto de área de microporos. Observa-se que os diferentes templates levaram às propriedades texturais diferentes, incluindo diferentes tamanhos de poros 5,48 nm (CMO-A200) e 5,67 nm (CMO-A380).

#### pH<sub>PCZ</sub>

Em valores de pH superiores ao pH<sub>PCZ</sub> a superfície é carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions. Já em pH inferiores do que o pH<sub>PCZ</sub>, a superfície é carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions. Levando em consideração que o pH<sub>PCZ</sub> observado para o CMO-A200 e CMO-A380 foram, respectivamente, 6,2 e 7,1, valores de pH superiores a esse valor favorecem a adsorção do corante azul de metileno, o qual é um corante catiônico, e valores inferiores favorecem a adsorção do corante reativo azul 5G, o qual é aniônico.

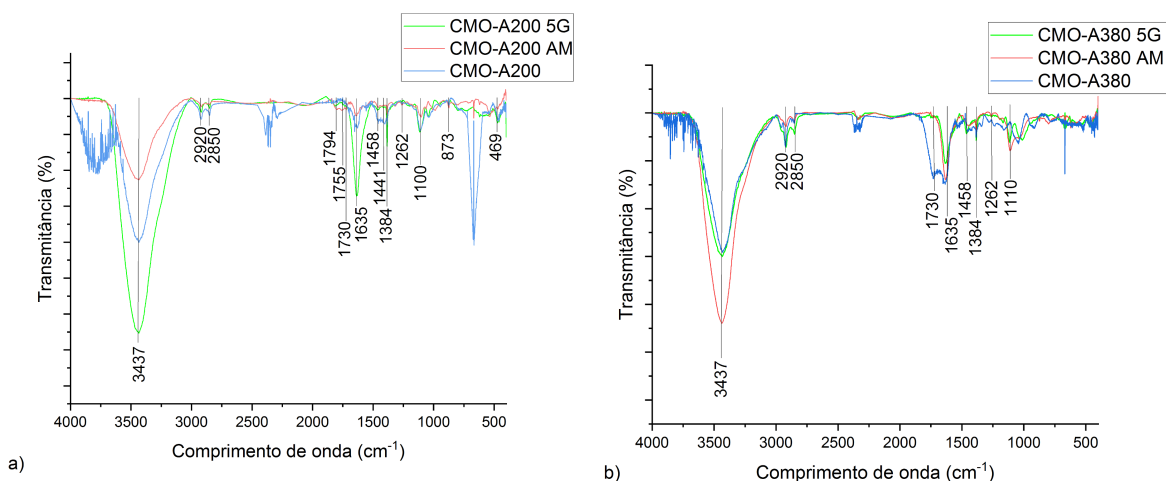
#### ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Verificou-se que a adsorção do corante azul de metileno ocorreu em pH neutro para ambos os carvões, apresentando valores de remoção de aproximadamente 95% e 93% para CMO-A200 e CMO-A380, respectivamente. Por outro lado, no caso do corante reativo azul 5G, a adsorção foi favorecida em pH 2, alcançando aproximadamente 81% para CMO-A200 e 78% para CMO-A380. Assim, os valores obtidos nos testes de adsorção foram consistentes com as expectativas geradas pelas análises do pH<sub>PCZ</sub>.

#### FT-IR

Na Figura 4 são apresentados os espectros de infravermelho dos carvões antes e após a adsorção. Pode-se observar que os espectros apresentam banda intensa em 3437 cm<sup>-1</sup> referente ao -OH (MOVASAGHI *et al.*, 2008). Além disso, ambos apresentam picos em 2920 cm<sup>-1</sup>, 2850 cm<sup>-1</sup> e 1384 cm<sup>-1</sup> que estão relacionados ao -CH (SMIDT; MEISSL, 2006), presente em todos os compostos orgânicos. Também, é possível visualizar uma banda média em 1635 cm<sup>-1</sup> que pode corresponder a C=O e C=C (de anel aromático) (SMIDT; MEISSL, 2006).

Figura 4 - Espectro de FT-IR dos materiais: (a) CMO-A-200, (b) CMO-A-380 (antes e após adsorção)



Fonte: Autoria própria (2023).

Ademais, os dois espectros apresentam bandas em  $1458\text{ cm}^{-1}$  relativas ao  $\text{CH}_3$  (MOVASAGHI et al., 2008), ou seja, a um radical alcoíla monovalente. Ainda, diversos fatores indicam a existência de ligações éster: a presença de carbonilas (C=O) em  $1730\text{ cm}^{-1}$ , a absorção de C-H em  $1384\text{ cm}^{-1}$  (-C-CH<sub>3</sub>) e o estiramento -C-O- em  $1262\text{ cm}^{-1}$  (SUN et al., 2004). As bandas encontradas entre  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  representam vibrações de flexão fora do plano, sendo geralmente de C-H e C-O. Já as bandas relativas a região  $469\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas à deformação angular de C-H de anel aromático (MOVASAGHI et al., 2008), provavelmente referem-se à desidratação da sacarose. Percebe-se a presença nos dois espectros a banda  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$  referente a presença da sílica (SOUSA, 2009). Por fim, é notável que nos CMOs após a adsorção aparecem bandas mais aparentes entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ , elas referem-se a regiões onde há possível interação entre o carvão e os corantes (e.g. interação de hidrogênio, empilhamento pi-pi), as quais deverão ser avaliadas considerando a composição dos grupos funcionais da superfície dos CMOs, bem como a composição dos corantes.

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos foi possível caracterizar os carbonos mesoporosos sintetizados a partir de dois diferentes templates de sílica (CMO-A200 e CMO-A380). O MEV/EDS indicou que os materiais apresentam superfície porosa, irregular e composta majoritariamente de carbono e oxigênio, sendo a lixiviação do *template* efetiva. Em conjunto, os resultados do FT-IR retornaram grupos funcionais oxigenados condizentes com MEV/EDS. Já a análise da Fisissorção de  $\text{N}_2$  indicou que os materiais possuem alta área superficial e microporosidade dos CMOs.

Ademais, os resultados do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  indicaram para o CMO-A200 e CMO-A380 foram, respectivamente, 6,2 e 7,1 sendo que pH superiores a esse valor favorecem a adsorção do corante azul de metileno (catiônico) e valores inferiores favorecem a adsorção do corante reativo azul 5G (aniônico). Por fim, pode-se concluir que a adsorção do corante A5G é favorecida em pH 2 e do AM é favorecida em pH neutro.



Em geral, observou-se dois materiais que apresentam propriedades texturais e químicas de superfície distintas, os quais exercem influência na performance e no mecanismo de adsorção dos corantes aniônico (A5G) e catiônico (AM).

## Agradecimentos

Os autores agradecem à direção da UTFPR, *campus* Toledo, e à direção da UNIOESTE, *campus* Toledo, pela disponibilização de espaço físico para o desenvolvimento da iniciação científica.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. DE J.. **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis**. Química Nova, v. 29, n. 5, p. 983–989, set. 2006.

CECHIN, L. et al. **Comparação entre ácidos para a extração de sílica a partir do farelo de trigo**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 27, 2023.

DO, D. D.; DO, H. D. **Modeling of adsorption on nongraphitized carbon surface: GCMC simulation studies and comparison with experimental data**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 35, p. 17531–17538, 2006.

FUNENGA, A. F. A. **Materiais micro e mesoporosos na entrega de fármacos**. Orientador: Lourenço, J. P. 2018. 79 p. Tese (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade do Algarve. Faculdade de Ciências e Tecnologia, [S. I.], 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.1/12570>. Acesso em: 15 set. 2023.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; UR REHMAN, DR. I. **Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues**. Applied Spectroscopy Reviews, v. 43, n. 2, p. 134–179, fev. 2008.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO**. HOLOS, [S. I.], v. 5, p. 98–106, 2013. DOI: 10.15628/holos.2013.1239. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>. Acesso em: 15 set. 2023.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

SMIDT, E. MEISSL, K. **The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management**. Waste Manag. 2007;27(2):268-76. doi: 10.1016/j.wasman.2006.01.016. Epub 2006 Mar 10. PMID: 16530397.

SOUSA, R. C. **Síntese de Carbonos Mesoporosos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

SUN, J. X. **Fractional extraction and structural characterization**. Carbohydrate Polymers, v. 56, n. 2, p. 195–204, jun. 2004.