

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARLOS ALEXANDRE HOLANDA

**AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*) COMO BIOADSORVENTE DO
CORANTE TURQUESA REMAZOL**



São Luís
2010

CARLOS ALEXANDRE HOLANDA

**AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*) COMO BIOADSORVENTE DO
CORANTE TURQUESA REMAZOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra

São Luís
2010

CARLOS ALEXANDRE HOLANDA

**AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*) COMO BIOADSORVENTE DO
CORANTE TURQUESA REMAZOL**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal do Maranhão, para obtenção do título
de Mestre em Química Analítica.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Cícero Wellington Brito Bezerra (Orientador)
Dr. em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof^a. Sirlane Aparecida Abreu Santana
Dra. em Química Analítica
Universidade Federal do Maranhão

Prof^a. Isaide de Araujo Rodrigues
Dra. em Química (Físico-Química)
Universidade Federal do Maranhão

Holanda, Carlos Alexandre.

Aguapé (Eichhornia crassipes) como bioadsorvente do corante turquesa remazol / Carlos Alexandre Holanda. – 2010.

105 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Mestrado em Química Analítica, 2010.

1. Adsorção 2. Aguapé 3. Corante têxtil

I. Título

CDU 544.723.2

Em especial...

Aos meus pais-avós, Patrício Marques de Albuquerque e Generosa Alves Holanda (In memoriam) que ensinaram o caminho correto a ser seguindo durante minha infância.

A minha mãe, Maria das Dores Holanda Oliveira por acreditar nos meus princípios, e que dedica todos os seus esforços no crescimento de sua prole, e ensinando-nos a persistir frente às tribulações.

A vocês dedico mais uma conquista das muitas que serão alcançadas, com imensa gratidão e satisfação ao amor dedicado a mim.

“Mas, se alguém tem falta de sabedoria, peça a Deus, e ele a dará porque é generoso e dá com bondade a todos. Porém peçam com fé e não duvidem de modo nenhum, pois quem duvida é como as ondas do mar, que o vento leva de um lado para outro”.

Tiago 1: 5-6

“O temor do Senhor é o princípio da ciência; os loucos desprezam a sabedoria e a instrução. Filho meu, ouve a instrução de teu pai, e não deixes a doutrina de tua mãe”.

Provérbios 1: 7-8

“Com a certeza de que cumprimos com paz profunda, com sucesso e em conjunto, mais um objetivo de nossas vidas, os quais, com a ajuda de Deus todo poderoso, não seguramente a última, mas apenas o começo daquilo que a nós nos foi reservado perseguir como parte de nossa vocação humana...”

David Conrad

AGRADECIMENTOS

À Deus, fonte inesgotável de toda a criação e alimento a fé daqueles que buscam incessantemente graça e renovação em suas vidas. Pelo seu imenso amor e sabedoria nos deu a dádiva da vida, com plena liberdade para refugiarmo-nos em sua palavra.

À Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade de formação e capacitação profissional. À Universidade Estadual do Maranhão, especificadamente ao laboratório de macromoléculas e produtos naturais, LMPN, coordenado pela Prof^a Maria Célia Pires Costa por ter disponibilizado materiais técnicos. À Universidade de Campinas – UNICAMP – especificadamente o Laboratório de Termoquímica de materiais, LATEMAT, chefiado pelo Prof^o. Claudio Aioldi por ter possibilitado as análises de CNH, IR.

Ao professor, Cícero Wellington Brito Bezerra por ter me acolhido em sua família científica (LPQIA) e o apoio ministrado à formação de novos pesquisadores, pois cabe ao mestre o mérito de moldar as vocações e incentivar o crescimento de seus discípulos, transformando os seus ideais em realidade.

Ao professor Hildo Antonio dos Santos Silva e à professora Sirlane Aparecida Abreu Santana pelo companheirismo científico e contribuições dadas a esta pesquisa.

Ao grupo de pesquisa em Inorgânica do LPQIA-UFMA e demais colegas que fazem ou fizeram parte da família LPQIA, pelo o companheirismo ímpar de cada amigo(a), marcado pelo amor, carinho e compreensão.

A CAPES e FAPEMA pela concessão da bolsa.

Aos meus irmãos, Pedro Tharly Holanda e Thânia Maria Holanda, por tantos momentos agradáveis no seio familiar e também aos demais familiares que acreditaram no meu contínuo sucesso e que estiveram presentes em minha vida compartilhando perdas e vitórias, a todos, dedico os sinceros agradecimentos.

Aos colegas de vida acadêmica e todos os demais amigos de minha vida, a todos, meus sinceros agradecimentos por contribuírem com o meu ser.

À Abigail Araújo por seu imenso o amor, afeto e compreensão nos instantes difíceis e nos momentos de glória, pois em sua sabedoria faz me sentir um vencedor, e também a sua família por ter me recebido com amor e bênção do Senhor.

À Janilson Lima Souza por ser um grande amigo comparado a um Irmão, e suas contribuições para a realização deste trabalho, e também a sua companheira Kelys Cristina, assim como sua família por todo afeto dado a mim.

Agradeço aos grandes amigos, Núbia Marinho, Rosiane Nascimento, Newton Ribeiro, Ulisses Alves, Fabiana Melo, Tâmara Moura, Geysel Corrêa, Karlene Marques, Natividade Penha, Adriana Vieira, Willyam Padilha, Débora Santos, Ediane Paurá, Marcos Moura, Marla Souza, Marleth Souza, Mathias Souza, Kiany Brandão, Clenilma Brandão, Jonas de Jesus, Richard Dutra, Nilce Ribeiro, Núbia Oliveira, Bruno Abreu, Otaniel Santos, Maria Garcez e Alene Ramos.

RESUMO

Neste trabalho, a raiz, o caule e a folha da *Eichhornia crassipes* foram utilizados na preparação de bioadsorventes para remoção do corante têxtil Turquesa Remazol, em meio aquoso. A biomassa do aguapé (raiz, caule e folha) foi triturada separadamente e tratada com uma solução de ácido nítrico, a 50°C, seguida de cinco lavagens para a melhor extração da matéria solúvel. Após filtração, o material foi seco e peneirado a uma granulometria entre 44 e 210 μm . Os valores dos pH_{zpc} (pH no ponto de carga zero) dos bioadsorventes foram estimados em 3,3; 3,1 e 3,4 para a raiz, caule e folha, respectivamente. Os estudos cinéticos foram realizados em pH 2, devido a maior eficiência de remoção do corante. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem foram aplicados nas temperaturas 10, 25 e 40°C, sendo o modelo de segunda ordem ($R^2 > 0,98$) o que melhor representou os dados experimentais. O modelo de difusão intrapartícula apresentou as três etapas que indicam a difusão e o equilíbrio do corante com os bioadsorventes. As isotermas de adsorções foram obtidas variando-se a concentração do corante de 50 em 50 mg.L^{-1} na faixa de 50 a 1000 mg.L^{-1} . Os modelos isotérmicos de Freundlich, Langmuir, Sips e multicamadas foram aplicados na avaliação dos resultados experimentais, sendo o modelo proposto por Sips o que mais se aproximou dos resultados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos confirmaram a espontaneidade dos processos de adsorção, os quais apresentaram-se endotérmicos, mas com aumento de entropia. Os baixos valores de dessorção do corante em pH's 8 e 11 demonstram a alta afinidade das matrizes pelo corante, e a relativa dificuldade de recuperação do corante, e conseqüente reuso de ambos, por esta via.

Palavras-chave: adsorção, aguapé, corante têxtil

ABSTRACT

In this work, the root, stem and leaf of *Eichhornia crassipes* were used in preparing bioadsorbent for removal of the textile dye Remazol Turquoise, from its aqueous solution. The biomass of water hyacinth was crushed isolated and treated with a solution of nitric acid at 50°C, followed by five washes for extraction of soluble matter. After filtration, the samples were dried and sieved to a particle size between 44 to 210 µm. The pH_{zpc} values of bioadsorbent (pH at zero point of charge) were estimated at 3.3, 3.1 and 3.4 for the root, stem and leaf, respectively. Kinetic studies were performed at pH 2, due in this value the efficiency of the dye removal was the best. The kinetic models of pseudo-first and second orders were applied at temperatures 10, 25 and 40°C, and the second order model ($R^2 > 0.98$) was that best modeled the experimental data. The intraparticle diffusion model showed three linear segments, indicating the three stages of the adsorptive process. The adsorption isotherms were obtained by varying the dye concentration from 50 to 50 mg.L⁻¹ in the range from 50 to 1000 mg.L⁻¹. The Freundlich, Langmuir, Sips and multilayers adsorption isotherms models have been applied to fit the experimental data, and the Sips' model was the best one. The thermodynamic parameters confirmed the spontaneity of all studied adsorptive processes, which are endothermics, but with increasing entropies. The low desorption of the dye at pH's 8 and 11 showed the high affinity between matrices and dye, and the relative difficulty of the dye recovery and consequently, the reuse of these bioadsorbents, by this route.

Keywords: adsorption, water hyacinth, textile dye

LISTA DE ABREVIATURAS

a = Absortividade

A = Absorbância

C = Concentração

C_{ads} = Concentração da espécie adsorvida

C_{des} = Concentração da espécie dessorvida

C_{eq} = Concentração no equilíbrio

C_i = Concentração inicial

C_f = Concentração final

CATAN = Caule do aguapé tratado com ácido nítrico

FATAN = Folha do aguapé tratado com ácido nítrico

l = Parâmetro que relaciona o efeito da interface

k_1 = Constante cinética de pseudo-primeira ordem

k_2 = Constante cinética de segunda ordem

k_d = Constante de difusão intrapartícula

K_1 = Constante de velocidade para formação da primeira camada

K_2 = Constante de velocidade para formação da segunda camada

K_3 = Constante de velocidade para formação da terceira camada

K_n = Constante de velocidade para formação da n -ésima camada

K_{eq} = Constante de equilíbrio

K_F = Constante de adsorção de Freundlich

K_L = Constante de adsorção de Langmuir

K_S = Constante de adsorção de Sips

m = Massa do adsorvente

MCV = Mesocarpo de coco verde

MCVL = Mesocarpo de coco verde lavado

n = Parâmetro correlacionado a intensidade de adsorção

n_S = Parâmetro relacionado à características dos sítios de adsorção

pH_{zpc} = pH no ponto zero de carga

Q_t-G = Quitosana modificada com óleo de girassol

Q_t-P = Quitosana modificada com pirocatecol

r^2 = Coeficiente de determinação

R = Constante dos gases

R^2 = Coeficiente de regressão

RATAN = Raiz do aguapé tratado com ácido nítrico

T = Temperatura na escala Kelvin

v = Volume da solução

Γ = Quantidade de adsorvato adsorvido

Γ_d = Quantidade dessorvida

Γ_E = Quantidade adsorvida experimental

Γ_m = capacidade máxima adsorvida

Γ_{ME} = Média das quantidades adsorvidas experimentais

Γ_T = Quantidade teórica predita pelos modelos para os dados experimentais

λ = Comprimento de onda

μ = Força iônica

χ^2 = Qui-quadrado

ΔG_{ads} = Energia livre de adsorção

ΔH_{ads} = Entalpia de adsorção

ΔS_{ads} = Entropia de adsorção

ΔpH = Variação de pH

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Morfologia da <i>Eichhornia crassipes</i> ilustrando as principais partes: raiz, caule, folha e flor	19
Figura 2 – <i>Eichhornia crassipes</i> em ambiente (a e b) não contaminado e (c e d) contaminado.....	20
Figura 3 – Fórmula estrutural do corante turquesa remazol.....	21
Figura 4 – Condutividade da água residual em função do número de lavagens dos biomateriais (a) <i>in natura</i> e (b) tratado com HNO ₃	50
Figura 5 – Espectros eletrônicos na região do UV-Visível para soluções sobrenadantes de vários pH's após contato por 24 horas com 100,0 mg de folha de <i>Eichhornia crassipes</i> (a) <i>in natura</i> e (b) tratada com ácido.	51
Figura 6 – Estimação do pH _{zpc} para os biomateriais (a) <i>in natura</i> e tratado com (b) ácido nítrico	52
Figura 7 – Espectros na região do infravermelho dos materiais <i>in natura</i> e tratado..	55
Figura 8 – (a) Espectros eletrônicos na região do UV-Visível do corante turquesa remazol e (b) Curvas analíticas (C = 1 a 250 mg.L ⁻¹) meio ácido; pH's 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0	56
Figura 9 – Influência do pH na adsorção do corante turquesa remazol sobre a superfície dos bioadsorventes (C = 200 mg.L ⁻¹ em 24 h de contato); (a) <i>in natura</i> e (b) tratado.....	58
Figura 10 – Cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L ⁻¹ em pH 2 para as biomassas do aguapé: (a) raiz, (b) caule e (c) folha.....	59
Figura 11 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a bioadsorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L ⁻¹ em pH 2 para as biomassas do aguapé: (a) raiz, (b) caule e (c) folha	60
Figura 12 – Modelo cinético de segunda ordem para a bioadsorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L ⁻¹ em pH 2 para as biomassas do aguapé. (a) raiz, (b) caule (c) folha	61
Figura 13 – Difusão intrapartícula no processo de bioadsorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L ⁻¹ em pH 2 para as biomassas do aguapé. (a) raiz, (b) caule e (c) folha.....	65
Figura 14 – Isotermas de bioadsorção do corante turquesa remazol nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C em pH 2 para as biomassas do aguapé. (a) raiz, (b) caule e (c) folha.....	67
Figura 15 – Regressão linear do modelo de Freundlich em relação ao processo bioadsorptivo do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de <i>Eichhornia</i>	

<i>crassipes</i> nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C em pH 2: (a) raiz, (b) caule e (c) folha	69
Figura 16 – Regressão linear do modelo de Langmuir em relação ao processo biossorbitivo do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de <i>Eichhornia crassipes</i> nas temperaturas de 10, 25 e 40°C em pH 2: (a) raiz, (b) caule e (c) folha	71
Figura 17 – Regressão linear do modelo de Sips em relação ao processo biossorbitivo do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de <i>Eichhornia crassipes</i> nas temperaturas de 10, 25 e 40°C em pH 2: (a) raiz, (b) caule e (c) folha	72
Figura 18 – Isotermas de Sips para a biossorção do corante turquesa remazol nas temperaturas: (a) 10°C raiz, (b) 25°C caule e (c) 40°C folha.....	73
Figura 19 – Regressão polinomial do modelo de multicamadas em relação ao processo biossorbitivo do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de <i>Eichhornia crassipes</i> nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C em pH 2: (a) raiz, (b) caule e (c) folha.	75
Figura 20 – Comparação dos modelos isotérmicos em relação à biossorção do turquesa remazol para a raiz nas temperaturas de (a) 10, (b) 25 e (c) 40°C.	78
Figura 21 – Comparação dos modelos isotérmicos em relação à biossorção do turquesa remazol para o caule nas temperaturas de (a) 10, (b) 25 e (c) 40°C.....	79
Figura 22 – Comparação dos modelos isotérmicos em relação à biossorção do turquesa remazol para a folha nas temperaturas de (a) 10, (b) 25 e (c) 40°C.	80
Figura 23 – Regressão polinomial da equação de Van't Hoff para biossorção do corante turquesa remazol nas temperaturas de 10, 25 e 40°C em pH 2 para as biomassas do aguapé.	82
Figura 24 – Influência da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da biossorção do corante turquesa remazol. (a) Entalpia, (b) Entropia e (c) Energia livre de adsorção.....	84
Figura 25 – Curvas analíticas do corante turquesa remazol em meio alcalino, pH 8,0 e 11,0.	85
Figura 26 – Cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol em pH 2,0; concentração de 50 mg.L ⁻¹	103
Figura 27 – Cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol em pH 2,0; concentração de 1000 mg.L ⁻¹	104
Figura 28 – Isotermas de adsorção do corante turquesa remazol em pH 2,0.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características dos processos de adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).....	22
Tabela 2 – Espécies químicas removidas pela biomassa de <i>Eichhornia crassipes</i> viva.....	29
Tabela 3 – Espécies químicas adsorvidas pela biomassa de <i>Eichhornia crassipes</i> seca (<i>in natura</i> , tratada ou modificada)	30
Tabela 4 – Valores de pH's iniciais e as respectivas variações de pH referente a determinação do pH_{zpc} dos biomateriais <i>in natura</i> e tratado com ácido nítrico	53
Tabela 5 – Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para biomassa do aguapé <i>in natura</i> e tratada com ácido nítrico	54
Tabela 6– Principais frequências correspondentes aos grupos funcionais do aguapé <i>in natura</i> e tratada com ácido nítrico	55
Tabela 7– Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear do corante turquesa remazol ($\lambda_{max} = 625 \text{ nm}$)	57
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da biossorção do turquesa remazol pela raiz, caule e folha tratadas de <i>Eichhornia crassipes</i>	62
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos de segunda ordem da biossorção do turquesa remazol pela raiz, caule e folha tratadas de <i>Eichhornia crassipes</i>	63
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos de segunda ordem reportados na literatura em relação à adsorção do turquesa remazol em diferentes adsorventes	64
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem obtidos na bioadsorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L^{-1} .66	
Tabela 12 – Valores referentes às quantidades máximas do turquesa remazol adsorvidos sobre a superfície dos bioadsorventes, determinados a partir das isotermas de biossorção em diferentes temperaturas	68
Tabela 13 – Parâmetros referentes às regressões lineares e equações não linearizadas dos modelos de dois parâmetros	76
Tabela 14 – Parâmetros referentes às regressões lineares e equações não linearizadas dos modelos de três parâmetros	77
Tabela 15 – Comparação das máximas quantidades adsorvidas reportados na literatura em relação à adsorção do turquesa remazol em diferentes adsorventes ..	80
Tabela 16 – Parâmetros termodinâmicos em relação à biossorção do turquesa remazol em diferentes adsorventes	84
Tabela 17 – Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão para a curva analítica do turquesa remazol (625 nm) em função do pH. .85	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Biomassa do aguapé	19
1.2 Corante turquesa remazol	20
1.3 Adsorção	21
1.4 Cinéticas de adsorção	22
1.5 Isotermas de adsorção	23
1.5.1 Isoterma de Langmuir	24
1.5.2 Isoterma de Freundlich	25
1.5.3 Isoterma de Sips	25
1.5.4 Isoterma de adsorção em multicamada	26
2 REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1 Adsorção em biomassa de <i>Eichhornia crassipes</i>	29
2.1.1 Metais pesados sobre a biomassa seca (adsorção ou biossorção)	31
2.1.2 Metais e outros compostos retidos pela biomassa viva (sorção, biorremediação ou fitorremediação)	35
2.1.3 Corantes removidos pela biomassa seca (adsorção ou biossorção)	37
2.1.4 Outros compostos removidos pela biomassa seca (adsorção ou biossorção)	39
3 OBJETIVO	42
3.1 Geral	42
3.2 Específicos	42
4 PARTE EXPERIMENTAL	44
4.1 Preparação dos bioadsorventes do aguapé	44
4.2 O adsorvato – turquesa remazol	44
4.3 Determinação das concentrações do corante	44
4.4 Condutividade	45
4.5 Estudos de extração do adsorvente em função do pH	45
4.6 Determinação do pH_{zpc} (pH no Ponto de Carga Zero)	45
4.7 Microanálise (CHN) dos materiais	46
4.8 Espectroscopia na região do infravermelho	46
4.9 Influência do pH na adsorção do corante	46
4.10 Os ensaios de adsorção	47
4.11 Ensaios de dessorção do corante	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Extrativos dos adsorventes	50

5.2 Estabilidade dos biomateriais em função do pH	51
5.3 O Ponto zero de carga – pH_{zpc}	52
5.4 Microanálise (CHN) dos materiais	53
5.5 Espectroscopia na região do infravermelho dos materiais	54
5.6 Espectros eletrônicos na região do UV-visível do corante	56
5.7 Efeito do pH na adsorção	57
5.8 Cinética de adsorção	58
5.7.1 Modelo cinético de pseudo primeira e segunda ordem	60
5.7.2 Modelo cinético de difusão intrapartícula	64
5.9 Isotermas de adsorção	67
5.10 Modelos de adsorção	69
5.10.1 Freundlich	69
5.10.2 Langmuir	70
5.10.3 Sips	71
5.10.4 Multicamadas	74
5.10.5 Comparação entre os modelos de isotermas de adsorção	75
5.11 Estudo termodinâmico	81
5.12 Dessorção do corante	85
6 CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS	90
APÊNDICE A	103
APÊNDICE B	104
APÊNDICE C	105



INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial melhorou a qualidade de vida na atual sociedade, entretanto os resíduos gerados pela crescente produção de bens de consumo têm ocasionado desequilíbrio ao meio ambiente. Entre os vários setores industriais responsáveis pela poluição do meio hídrico natural, o setor têxtil merece um destaque especial, pois utiliza grandes quantidades de água e produtos químicos, produzindo enormes volumes de efluentes contaminados com corantes [1].

A contaminação de recursos hídricos por estes corantes afeta a atividade fotossintética natural, devido à presença de substâncias coloridas, as quais restringem a passagem da radiação solar [2], com posterior redução da oxigenação do meio, ocasionando possíveis desequilíbrios ecológicos [3]. Estes corantes também podem afetar diretamente a saúde do homem e dos seres aquáticos, pois costumam ser bioacumulativos, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, especialmente os corantes que contêm metais pesados tais como cobre e cromo [4, 5].

A necessidade de assegurar à integridade do meio ambiente, motiva a comunidade científica a desenvolver metodologias eficientes na remoção desses contaminantes. Diversos métodos são utilizados para remover/degradar corantes têxteis em águas residuárias, tais como: processo fotoeletroquímico [6], oxidação avançada [7], degradação fotocatalítica [8], degradação eletroquímica [9], degradação química-biológica [10], eletrofloculação [11], degradação biológica [12], sistema de fluxo subcrítico [13] e adsorção [14]. Das metodologias citadas, a adsorção é a mais viável, pois possui uma melhor relação custo/benefício o que permite a sua aplicação em larga escala.

A técnica adsorção consiste na remoção de espécies químicas (adsorvato) da fase fluida, com conseqüente concentração na superfície de um substrato (adsorvente), geralmente um sólido. A adsorção é vista como uma metodologia promissora quanto a remoção de contaminantes aquáticos, por se tratar de um método não destrutivo, possibilitando ainda a recuperação do contaminante e do adsorvente, sem perda da sua identidade química [14, 15].

Os adsorventes são geralmente usados na forma granular. Estes materiais devem ser resistentes, possuir alta capacidade de adsorção, elevada área específica e especificidade [16]. Como exemplos, citam-se o carvão ativado e a quitosana.

O carvão ativado é amplamente utilizado no processo de adsorção, devido a sua grande área superficial e elevada capacidade de remover compostos orgânicos e inorgânicos, no entanto o seu uso nem sempre é economicamente vantajoso, devido ao alto custo na sua produção que inviabiliza sua aplicação em larga escala [17]. Neste caso, há a necessidade de se obter novos adsorventes viáveis a aplicação no setor têxtil.

Atualmente, adsorventes alternativos de baixo custo têm despertado crescente interesse, principalmente oriundos de materiais de resíduos agrícolas e florestais, como os lignocelulósicos. Podemos citar como exemplos de lignocelulósicos registrados na literatura: bucha (*Luffa cylindrica*) [18], serragem [19], casca de maracujá [20], coco babaçu [21], casca de arroz [22], casca de castanha de caju [23], casca da semente de manga [24], casca de amendoim [25], casca de avelã [26], casca da semente de girassol [27], casca de jaca [28], e outras como o aguapé (*Eichhornia crassipes*) [29]. Esse último material possui um elevado crescimento vegetativo, ou seja, biomassa abundante, característica necessária a produção de adsorventes.

O crescimento desenfreado da *Eichhornia crassipes* causa sérios problemas ao meio ambiente, pois a planta na superfície da água reduz a penetração da luz solar, interferindo na oxigenação do meio [30] e afetando o desenvolvimento de algas e organismos aquáticos [31]. Em alguns países a proliferação do aguapé é tão desordenada que dificulta a navegação fluvial, a pesca, a irrigação e geração energia (entupimento de turbina), demandando gastos com o controle [32].

Uma solução viável para os problemas gerado pelo crescimento desordenado do aguapé consiste na aplicação desta biomassa no processo de biossorção (adsorção com materiais de origem lignocelulósicos) de corantes têxteis em águas contaminadas.

No presente trabalho, serão abordadas as potencialidades da biomassa de *Eichhornia crassipes* (raiz, caule e folha) na remoção do corante turquesa remazol a partir de soluções aquosas do corante.

1.1 Biomassa do aguapé

A *Eichhornia crassipes* é uma angiosperma da família das *Pontederiaceae* conhecida popularmente como aguapé. Esta é uma macrofita aquática nativa da América do sul que vem se expandindo em regiões tropicais e subtropicais em todo mundo [29]. A Figura 1 ilustra as partes da *Eichhornia crassipes*.

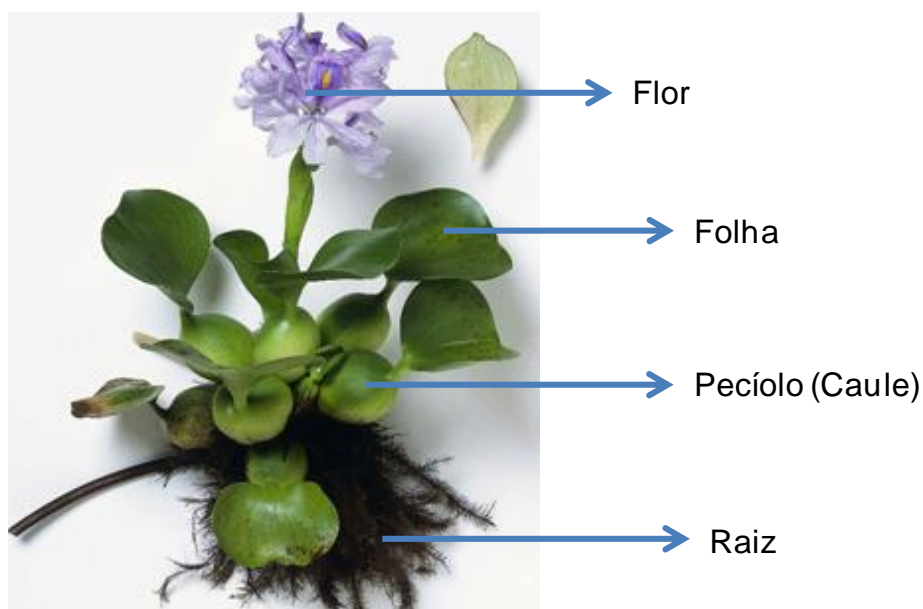


Figura 1 – Morfologia da *Eichhornia crassipes* ilustrando as principais partes: raiz, caule, folha e flor

Dependendo do tipo de ambiente em que a planta se prolifera, esta poderá ter suas partes superiores e inferiores desenvolvidas ou não desenvolvidas. Em locais aquáticos com matéria disponível para o metabolismo desta espécie, geralmente esta desenvolve mais pronunciadamente as partes superiores. Analogamente, em ambientes aquáticos com pouca matéria disponível, esta espécie desenvolve mais as partes inferiores. A Figura 2 ilustra a *Eichhornia crassipes* em ambiente contaminado e não contaminado.



Figura 2 – *Eichhornia crassipes* em ambiente (a e b) não contaminado e (c e d) contaminado

Com relação à composição da *Eichhornia crassipes*, esta é constituída basicamente de celulose, lignina e hemicelulose, o que permite que este material seja aplicado como bioadsorvente. Os percentuais de celulose, lignina e hemicelulose (segundo a literatura) são registrados como sendo aproximadamente 31%, 16% e 13% para raiz e 27%, 11% e 27% para as partes superiores do aguapé [33].

1.2 Corante turquesa remazol

O turquesa remazol ($\lambda_{M\acute{a}x.} = 625$, $MM = 1053,80$ g.mol⁻¹) é um corante têxtil cujo grupo cromóforo é o ftalocianina, sendo este corante reativo quanto ao modo de fixação. A presença deste corante no efluente é desagradável tanto meio ambiente quanto à saúde do homem, pois a estrutura aromática dos corantes têxteis pode

Tabela 1 – Principais características dos processos de adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção)

Parâmetro	Adsorção física	Adsorção química
Calor de adsorção	Baixo, < 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação ($-\Delta H$)	Alto, > 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação ($\Delta H_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{reação}}$)
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamadas sem dissociação da espécie adsorvida	Monocamada; pode ocorrer quebra na ligação formada.
Faixa de temperatura	Somente significativa a temperaturas relativamente baixas	Possível sobre uma ampla faixa de temperatura
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons embora a polarização do adsorvato possa ocorrer	A transferência de elétrons conduz a formação de ligação química entre o adsorvato e o adsorvente
Reversibilidade	Rápida, reversível, não ativada	Ativada, pode ser vagarosa e irreversível

1.4 Cinéticas de adsorção

Os resultados das cinéticas experimentais podem ser aplicados em modelos teóricos para sugerir se a interação de adsorção depende mais de um dos participantes do processo de adsorção, modelo de Lagergren (equação de pseudo-primeira ordem) ou se há dependência de ambos, modelo de Ho (equação segunda ordem). As expressões que representam estes modelos são descritos pelas Equações 1 e 2, e suas formas linearizadas pelas Equações 3 e 4 respectivamente [36].

$$\Gamma = \Gamma_m (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 1}$$

$$\Gamma = \frac{k_2 \Gamma_m^2 t}{1 + \Gamma_m k_2 t} \quad \text{Equação 2}$$

$$\ln(\Gamma_m - \Gamma) = \ln \Gamma_m - K_1 t \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2 \Gamma_m^2} + \frac{t}{\Gamma_m} \quad \text{Equação 4}$$

Onde Γ_m (mg.g^{-1}) representa a capacidade máxima adsorvida no tempo de equilíbrio, Γ (mg.g^{-1}) equivale a quantidade adsorvida a cada intervalo de tempo, k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) são constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem respectivamente.

O modelo proposto por Weber e Morris [37], denominado de difusão intrapartícula, também foi utilizado para explicar o estudo cinético de adsorção. Segundo os autores, se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo de contato. A expressão que caracteriza o modelo é dada pela Equação 5.

$$\Gamma = I + K_d t^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

Onde Γ (mg.g^{-1}) representa a quantidade de adsorvato adsorvido em determinados intervalos de tempo de contato, K_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) é a constante de difusão intrapartícula e I (mg.g^{-1}) é o parâmetro que relaciona o efeito da interface.

Os valores de K_d e I são obtidos pelos coeficientes angular e linear do plote de Γ versus $t^{1/2}$. Os valores de I ilustram o efeito da interface, isto é, quanto maior for o valor de I maior será o efeito da camada interfacial (menor adsorção) [38].

1.5 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção relaciona a concentração de equilíbrio do adsorvato na superfície do adsorvente com a concentração do adsorvato remanescente na solução, a uma dada temperatura. Sendo que o mecanismo de adsorção pode ser explicado por modelos teóricos de isotermas.

1.5.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir no ano de 1918 postulou um modelo empírico no sentido de explicar as observações experimentais em relação às isotermas de adsorção. Suas hipóteses são fundamentadas nos seguintes pressupostos:

✓ No processo de adsorção deverá ocorrer interação entre o adsorvato e o adsorvente em pontos específicos denominados de sítios de adsorção.

✓ A superfície de um sólido contém um número definido de sítios de adsorção sendo que cada sítio poderá adsorver somente uma molécula.

✓ Há a formação de apenas uma camada (monocamada) no processo de adsorção, portanto, a quantidade referente a esta monocamada, é a quantidade máxima de adsorção.

✓ No processo de adsorção não há interação entre uma molécula e moléculas vizinhas, ou seja, a adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança.

✓ A entalpia de adsorção independe do grau de cobertura, assim, energeticamente todos os sítios são homogêneos e uniformes, ou seja, a energia é distribuída de maneira igual em relação a todos os sítios de adsorção.

✓ No equilíbrio, em uma determinada condição de pressão e temperatura, a fração de sítios ocupados é dada pela razão entre números de moléculas adsorvida/número de sítios totais.

✓ A uma dada temperatura, a taxa de adsorção de uma molécula depende da pressão e do número de sítios vazios e a taxa de dessorção depende do número de sítios ocupados.

A Equação 6 expressa as considerações sugeridas por Langmuir na formulação de um modelo matemático [39], a forma linearizada da equação de Langmuir é descrita na Equação 7.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação 6}$$

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m K_L} + \frac{C_{eq}}{\Gamma_m} \quad \text{Equação 7}$$

Onde Γ é a quantidade da espécie adsorvido/massa do bioadsorvente (mg.g^{-1}), Γ_m representa a quantidade máxima da espécie adsorvida/massa do adsorvente (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}) e K_L é a constante de adsorção de Langmuir relacionada ao equilíbrio químico adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}).

1.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich surgiu para caracterizar processos de adsorção não ideal. Este modelo sugere uma função potencial dos sítios ativos para descrever a energia no processo de adsorção, à medida que o adsorvato vai sendo adsorvido pela superfície, a energia de adsorção diminui. Empiricamente o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície, logo a equação proposta por Freundlich corresponde a adsorvente com superfície não uniforme [40]. A Equação 8 expressa o modelo idealizado por Freundlich e a Equação 9 representa a forma linear:

$$\Gamma = K_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação 8}$$

$$\ln \Gamma = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad \text{Equação 9}$$

Onde Γ é a quantidade da espécie adsorvido/massa do bioadsorvente (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}), K_F é a constante de adsorção de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção e n é o parâmetro correlacionado a intensidade de adsorção.

1.5.3 Isoterma de Sips

Robert Sips no ano de 1948 observou que a superfície de catalisadores era envolvida por energias de adsorção diferentes (sítios ativos), partindo de um questionamento sobre a existência de um valor definido para energia de adsorção

associado aos sítios ativos, empregou uma distribuição estatística que se assemelhou a uma gaussiana. A sua observação deu origem a uma nova equação que modela isotermas do processo de adsorção, atualmente seu modelo é conhecido como Langmuir-Freundlich, pois engloba as teorias propostas por Langmuir e Freundlich.

Sua teoria deu origem a um fator de heterogeneidade que está associado à superfície do catalisador, se o fator estiver entre 0 e 1 caracteriza uma superfície heterogênea (Freundlich) e quando for 1 corresponde a uma superfície homogênea (Langmuir) [41].

As fórmulas matemáticas que representam a forma não linear e linear do modelo proposto por Sips são mostradas nas Equações 10 e 11.

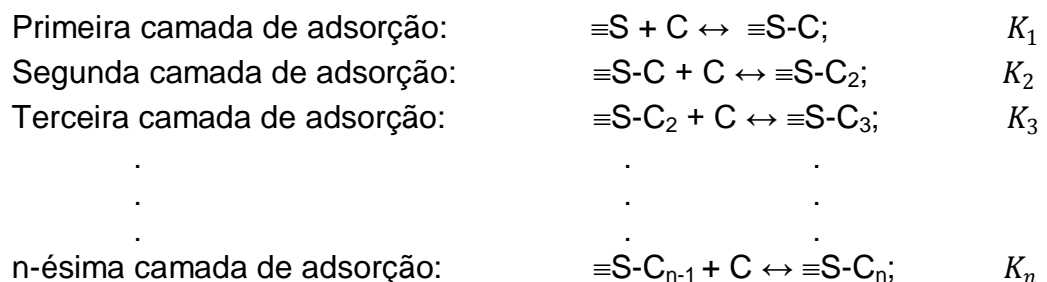
$$\Gamma = \frac{\Gamma_m K_S C_{eq}^{1/n_S}}{1 + K_S C_{eq}^{1/n_S}} \quad \text{Equação 10}$$

$$\frac{C_{eq}^{1/n_S}}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m K_S} + \frac{C_{eq}^{1/n_S}}{\Gamma_m} \quad \text{Equação 11}$$

Onde Γ é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}), Γ_m representa a quantidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}), K_S é a constante de adsorção de Sips e n_S é o parâmetro relacionado à características dos sítios de adsorção.

1.5.4 Isoterma de adsorção em multicamada

O processo de adsorção pode assumir um equilíbrio com camadas sobrepostas, para esse fenômeno foi formulada uma isoterma denominada de multicamada. O modelo é postulado como segue:



Onde $\equiv S$ representa a superfície dos sítios disponíveis (mg.g^{-1}), C é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}), $\equiv S-C_n$ é a última camada formada no complexo adsorvativo (mg.g^{-1}) e K_n é a n -ésima constante obtida na formação da última camada do processo de adsorção. Espera-se que a afinidade de adsorção da primeira camada (K_1) seja muito maior do que as camadas subsequentes (K_2, K_3, \dots, K_n), pois a adsorção de sorvatos ao alcance das multicamadas origina-se da fixação do sorvato à superfície, ou seja, a interação a partir da segunda camada das partículas constituintes do fluido com a superfície do adsorvente ocorre de forma indireta. Portanto, conclui-se que a afinidade de adsorção das camadas subsequentes seriam as mesmas ($K_2 = K_3 = \dots = K_n$). A capacidade total de adsorção em multicamadas (Γ) pode ser expressa de acordo com Equação 12 [42].

$$\Gamma = \frac{(\Gamma_m K_1 C_{eq})[1 - (K_2 C_{eq})^n]}{(1 - K_2 C_{eq})[1 + (K_1 - K_2)C_{eq}]} \quad \text{Equação 12}$$

Onde Γ é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}), Γ_m representa a quantidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}), n é o número de camadas formadas e K_1 e K_2 são as constantes de velocidade para formação da primeira e segunda camada de adsorção. No caso de adsorção em multicamadas, a quantidade adsorvida do sorvato em uma camada posterior deve ser menor do que na camada anterior. Portanto, o termo $(K_2 C_{eq})^n$ tende a zero, reduzindo a Equação 12 à Equação 13.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m K_1 C_{eq}}{(1 - K_2 C_{eq})[1 + (K_1 - K_2)C_{eq}]} \quad \text{Equação 13}$$

A Equação 13 pode ser rearranjada a um modelo polinomial de segunda ordem, representada pela Equação 14 [27].

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{C_{eq}^2 (K_2^2 - K_1 K_2) + C_{eq} (K_1 - 2K_2) + 1}{\Gamma_m K_1} \quad \text{Equação 14}$$

Os valores de Γ_m , K_1 e K_2 são calculados por regressão polinomial, através do plote $\frac{C_{eq}}{\Gamma}$ versus C_{eq} . Quando K_2 for igual a zero o modelo se reduz ao de Langmuir.



REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Adsorção em biomassa de *Eichhornia crassipes*

Com relação à utilização da biomassa do aguapé na remoção de contaminantes aquáticos, um número significativo de trabalhos está registrado na literatura. O foco das pesquisas relatado na literatura visa principalmente os metais pesados, como mostrado nas Tabelas 2 e 3. A Tabela 2 mostra o uso da biomassa viva de *Eichhornia crassipes* como agente removedor de alguns contaminantes, enquanto que a Tabela 3 mostra o uso da biomassa seca do aguapé (bioadsorventes) na remoção de contaminantes aquáticos. A vantagem da biomassa seca em relação à biomassa viva é o tempo necessário para remover o contaminante, enquanto a biomassa viva leva dias para remover uma determinada espécie, a seca realiza em horas.

Tabela 2 – Espécies químicas removidas pela biomassa de *Eichhornia crassipes* viva

Contaminante	Espécie removida	Parte de maior acumulação	Referência
Metal	As	Caule e Folha	[59*, 63*]
	Cd ²⁺	Caule, Folha e raiz	[59*, 62*, 65, 67]
	Cr ⁶⁺	Caule, Folha e raiz	[31*, 59*, 60, 62*, 65]
	Cu ²⁺	Caule e Folha	[31*, 59*, 65]
	Fe	Caule e Folha	[59*]
	Mn	Caule e Folha	[31*, 59*]
	Ni ²⁺	Caule, Folha e raiz	[59*, 61, 65]
	Pb ²⁺	Caule, Folha e raiz	[31*, 59*, 62*, 65]
	V	Caule e Folha	[59*]
	Zn ²⁺	Caule e Folha	[31*, 59*, 60, 65, 67]
	Hg ²⁺	-	[65]
	Ag ¹⁺	-	[65]
	Outros	PO ₄ ²⁻	Raiz
N		-	[64*]
CN ¹⁻		Raiz	[66]
Pesticida fosforado		Raiz	[68]

* Estado de oxidação não mencionado na referência

Tabela 3 – Espécies químicas adsorvidas pela biomassa de *Eichhornia crassipes* seca (*in natura*, tratada ou modificada)

Contaminante	Espécie adsorvida	Parte utilizada	Referência
Metal	Cr ⁶⁺	Caule e Folha	[43, 46]
	Cr ⁴⁺	Planta	[48, 50, 53]
	Cr ³⁺	Planta	[48]
	Cr ²⁺	Planta	[44, 49]
	Cd ²⁺	Planta	[44 - 46*, 49, 51, 52, 80]
	Zn ²⁺	Planta	[44 - 46*, 49]
	Pb ²⁺	Planta	[45, 46, 49, 56, 80]
	Cu ²⁺	Raiz e Planta	[32, 46, 47, 59, 80]
	Ni ²⁺	Planta	[46*, 59, 80]
	U ⁶⁺	Raiz	[54, 57]
	Hg ²⁺	Planta	[55]
	Fe ³⁺	Planta	[80]
	Tn ⁴⁺	Planta	[80]
	Corante	Azul de Basic	Caule, Folha e raiz
Vermelho metil		Planta	[71]
Vermelho		Planta	[30]
Azul dispersivo		Planta	[72]
Vermelho ácido		Planta	[72]
Azul ácido		Planta	[73, 75]
Azul reativo		Planta	[73, 75]
Verde ácido		Planta	[73, 75]
Azul vitória		Raiz	[75]
Vermelho do		Planta	[78]
Outros	PO ₄ ²⁻	Caule e folha	[76]
	Cloro meta	Planta	[77]
	Fenol	Planta	[78, 80]
	Para nitrofenol	Planta	[78]
	Para nitroanilina	Planta	[78]
	F ¹⁻	Planta	[79]
	UO ₂ ²⁺	Planta	[80]
MnO ₄ ⁻	Planta	[80]	

* Estado de oxidação não mencionado na referência

Analisando as referências citadas na Tabela 3, podemos inferir que relativamente há um bom número de trabalhos realizado com a *Eichhornia crassipes*, mas os esforços dos pesquisadores estão voltados à remoção de metais pesados, principalmente para o cromo e cádmio. Verifica-se que apenas três pesquisas foram realizadas com intuito de remover corantes têxteis, uma realizada por Karim, Das e Lee [72] e duas por El-Zawahry e Kamel [73, 74].

A seguir estão resumidos os principais trabalhos investigados em relação às aplicações da biomassa do aguapé.

2.1.1 Metais pesados sobre a biomassa seca (adsorção ou biossorção)

Hasan, Ranjan e Talat [43] aplicaram a metodologia de superfície de resposta na biossorção do cromo hexavalente pelas partes aéreas (caule e folha) da biomassa de *Eichhornia crassipes*. As variáveis utilizadas no planejamento fatorial foram o pH, a temperatura e a concentração do sorbato. Os dados estatísticos utilizados para avaliar a influência das variáveis na biossorção do cromo, evidenciou o pH como uma variável negativa no processo de biossorção, enquanto que a temperatura e a concentração influenciaram positivamente na remoção do cromo. O modelo de Langmuir também foi aplicado aos dados experimentais, sendo que o valor da monocamada em pH 2 a 40°C na concentração de 300 mg.L⁻¹ foi 101 mg.g⁻¹ (R² = 0,9984).

Saraswat e Rai [44] estudaram a remoção dos metais Zn(II), Cd(II) e Cr(II) pela biomassa de *Eichhornia crassipes* tratada com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ a partir de sistemas com soluções aquosas contendo um, dois e três metais nos pH's 5, 6 e 2 respectivamente. A adsorção máxima nos tempos de 120 min para os dois primeiros metais e 180 min para último foram 9, 3, 12,4 e 5,6 mg.g⁻¹, o Cd(II) teve um melhor rendimento no sistema bimetálico, enquanto os demais em sistema mono metálico.

Mahamadi e Nharingo [45] também estudaram sistemas mono, binários e ternários na biossorção dos metais Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ para a aguapé tratada com HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ em temperatura de 30°C e pH 4,84. Os sistemas Pb-Cd e Pb-Zn foram bem ajustados ao modelo competitivo de Langmuir, sendo a biossorção dos metais na ordem de Pb²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺.

Zheng et. al. [32] utilizaram as raízes *Eichhornia crassipes in natura* para a biossorção de Cu(II). O estudo cinético e o equilíbrio do processo adsorptivo mostraram um melhor ajuste aos modelos de segunda ordem e Langmuir, com monocamada $22,7 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 5,5. Os experimentos em várias temperaturas revelaram uma rápida biossorção (1 h) para um processo endotérmico com energia de ativação $30,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Gonçalves Junior, Selzlein e Nacke [46] aplicaram o pó de *Eichhornia crassipes* com granulometria média 0,20 mm para a remoção dos metais pesados cádmio, chumbo, cromo, cobre, zinco e níquel. Usaram um delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos em diferentes concentrações, testemunha $0,00 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; tratamento 1 $2,50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; tratamento 2 $5,00 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; tratamento 3 $7,50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e tratamento 4 $10,00 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, e quatro repetições. A biomassa permaneceu nas soluções dos tratamentos por período de 48 h e determinadas às concentrações adsorvidas. Os metais apresentaram boa afinidade com a biomassa do aguapé, exceto o níquel.

Tan et. al. [47] prepararam xantogenatos a partir da celulose de *Eichhornia crassipes* e aplicaram na remoção do cobre em meio aquoso para vários pH's, sendo que a maior capacidade de retenção do metal foi em pH 4,45. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem com um tempo de equilíbrio aproximadamente igual a 20 minutos.

Elangovan, Philip e Chandraraj [48] utilizaram várias biomassas de plantas aquáticas tratadas como $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 2 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 4 \text{ mol.L}^{-1}$ na remoção de Cr(IV) e Cr(III) de soluções aquosas em pH 7,0. Os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem foram investigados, assim como os modelos de Langmuir e Freundlich. Para biomassa do aguapé, o modelo cinético foi de segunda ordem, enquanto para o equilíbrio ajustou-se aos dois modelos com preponderância o modelo de Langmuir.

Verma, Tewari e Rai [49] usaram três biomassas de macrofitas aquáticas para remover os metais pesados Cd, Ni, Zn, Cu, Cr e Pb de soluções aquosas em sistemas individuais e multi-metais em pH 6,0. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais, sendo que a biomassa de *Eichhornia crassipes* foi a menos eficiente na remoção de todos os metais. A biossorção do

cromo, níquel e cádmio seguiram o modelo de Langmuir, enquanto os demais Freundlich.

Gude e Das [50] aplicaram a biomassa do aguapé como agente removedor de Cr(VI) em soluções aquosas. Estudaram a influência de vários parâmetros, tais como tempo de contato, temperatura, pH da solução, efeito de ânions correntes e a concentração do adsorbato e adsorvente. Os resultados indicaram uma notável adsorção do Cr(VI) em pH 3,0 para 120 min de contato a temperatura de 25°C, a energia de ativação obtida foi de aproximadamente 54,6 kJ.mol⁻¹. O modelo cinético seguido foi o de primeira ordem, enquanto os dados de equilíbrio não seguiram muito bem o modelo de Langmuir.

Mahamadi e Nharingo [51] estudaram a remoção do cádmio por algas verdes e *Eichhornia crassipes*. Eles observaram que a cinética de bioadsorção é rápida, aproximadamente 80% em 60 min a temperatura de 25°C em pH 6,5. As isotermas dos bioadsorventes seguiram os modelos de Langmuir e Freundlich. Langmuir para a biomassa da alga verde e Freundlich para o aguapé.

Mahamadi e Zaranyika [52] investigaram a adsorção do cádmio por *Eichhornia crassipes* tratada com HCl 1 mol.L⁻¹ em soluções aquosas na ausência e presença de K, Ca e Mg. A investigação mostrou interferência destes metais no processo de adsorção do cádmio. O modelo de Langmuir se ajustou aos dados experimentais indicando um processo quimiossorbitivo, no entanto, os valores dos parâmetros termodinâmicos e a energia de ativação sugerem um processo fisiossorbitivo.

Mohanty et. al. [53] aplicaram a biomassa de *Eichhornia crassipes* na remoção do Cr(VI) de soluções aquosas nos pH's 1, 2, 3, 4 e 5. Para a cinética de bioadsorção foram aplicados as equações de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e Ho (segunda ordem), sendo equação de segunda ordem a mais adequada aos dados experimentais. Para o equilíbrio o modelo proposto Freundlich ajustou-se bem a bioadsorção do cromo.

Shawky, Geleel e Aly [54] utilizaram as raízes do aguapé como bioadsorvente na sorção do urânio em cinco concentrações (20, 40, 60, 80 e 100 mg.L⁻¹) para uma faixa de pH variando de 2 a 10. O pH 5 apresentou a maior percentagem adsorvida (97,5%) para a maior concentração a temperatura de 25°C.

Os dados experimentais foram previsto pela isoterma de Langmuir com uma máxima capacidade sorção $64 \text{ U}^{+6} \text{ mg.g}^{-1}$.

Kadirvelu et. al. [55] prepararam carvão ativado a partir da biomassa de *Eichhornia crassipes* por um método de ativação física a 500°C , com uma faixa granulométrica de $125 - 180 \mu\text{m}$. Este foi aplicado na remoção de Hg(II) de soluções aquosas nas concentrações de 10, 20, 30 e 40 mg.L^{-1} . Os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem foram adequados simultaneamente, sendo que para baixa concentração o melhor ajuste foi para o de primeira ordem, enquanto que para alta concentração o de segunda ordem. Para as isotermas de adsorção, ambos os de Langmuir e Freundlich foram considerados apropriados aos dados experimentais.

Shekinah et. al. [56] utilizaram carvão de *Eichhornia crassipes* ativado fisicamente para remover chumbo (Pb^{2+}) de soluções aquosas nas concentrações de 15, 20 e 25 mg.L^{-1} . As variáveis tais como, tempo de agitação, concentração de íons metálicos, dose do adsorvente, pH e dessorção foram avaliados no estudo chumbo. O modelo cinético de Lagergren foi bem ajustado aos experimentos cinéticos, enquanto que os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais de equilíbrio. Ambas as equações de Langmuir e Freundlich foram adequadas para explicar o processo de adsorção. A dessorção do chumbo foi 100% permitido a reutilização do carvão ativado do aguapé.

Bhainsa e D'Souza [57] usaram as raízes de *Eichhornia crassipes* como agente bioadsortivo do U(VI). O processo de bioadsorção do urânio foi rápido, aproximadamente 54% em 4 min de contato entre os pH's 5 e 6, sendo pouco influenciado pela temperatura. Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich foram ajustados ao processo bioadsortivo do urânio.

Wang, Fuerstenau e Smith [58] investigaram o potencial bioadsortivo das raízes de *Eichhornia crassipes* em soluções aquosas de metais pesados. Fatores como tempo de contato, pH, presença de outros íons metálicos, concentração do sorbato e dosagem da biomassa foram observados. A cinética de bioadsorção do cádmio e chumbo seguiu aparentemente o modelo de primeira ordem, enquanto que para o estudo de equilíbrio o modelo proposto por Langmuir ajustou-se bem. Contudo o fenômeno de bioadsorção foi considerado físico, pois a dessorção destes metais a partir de soluções ácidas foi bem sucedida.

2.1.2 Metais e outros compostos retidos pela biomassa viva (sorção, biorremediação ou fitorremediação)

Agunbiade, Olu-Owolabi e Adebowale [59] investigaram o potencial fitoremediador da *Eichhornia crassipes* para dez metais pesados (As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn). As raízes e as partes aéreas da planta foram utilizadas para avaliar o fator de enriquecimento (EF) e o fator de translocação (TF). A concentração crítica destes metais foram inferiores as fixadas para hiperacumuladores, mas EF e TF revelaram que a aguapé acumulou metais tóxicos, tais como Cr, Cd, Pb e As em ambas as partes com grau elevado. O fator de translocação indicou uma alta migração destes metais das raízes para as partes aéreas.

Mishra e Tripathi [60] avaliaram a acumulação do cromo e zinco pela *Eichhornia crassipes* em soluções aquosas destes metais nas concentrações 1, 5, 10 e 20 mg.L⁻¹. O desempenho do aguapé na remoção de cromo e zinco foi muito bom, 95% de Zn e 84% de Cr para um período de 11 dias de incubação. O cromo removido em baixas concentrações (1 e 5 mg.L⁻¹) foi inofensivo a morfologia da planta, enquanto nas concentrações de 10 e 20 mg.L⁻¹ apresentou alguns sintomas morfológicos de toxicidade. No caso do zinco, não foram evidenciado sintomas morfológicos de toxicidade em todas as concentrações.

Hadad et. al. [61] testaram a eficiência de sorção dos tecidos de *Eichhornia crassipes* em relação ao níquel e fósforo nas concentrações de 1 mg.L⁻¹ e 5 mg.L⁻¹, respectivamente. Uma cinética de bioacumulação destes elementos foi aplicada para os intervalos de tempo de 0,5, 2, 8 e 24 h e 2, 7, 10, 15 e 30 dias. A cinética mostrou a translocação do níquel e do fósforo das raízes para as partes aéreas do aguapé.

Gonçalves Junior et. al. [62] aplicaram biomassa de *Eichhornia crassipes* como bioindicador de metais pesados (Cd, Pb e Cr) em biofertilizante suíno. Os experimentos foram realizados coletando-se amostras antes e após a passagem do biofertilizante suíno pelo biodigestor. Amostras da água utilizada na granja, do milho usado na alimentação dos animais e dos concentrados utilizados nas formulações das rações dos leitões, das matrizes em gestação e lactação também foram coletadas. Os pesquisadores não detectaram a presença de metais pesados no biofertilizante *in natura* e na água, 4 e 5 mg.kg⁻¹ de chumbo foram encontrados para o biofertilizante após biodigestão e no milho, respectivamente. Na ração dos leitões

foram encontrados 0,4 e 15,5 mg.kg⁻¹ de cádmio e chumbo, respectivamente, enquanto que para as matrizes em gestação e as em lactação foram encontrados quantidades de Cd, Pb e Cr nas concentrações de 3,1; 38,0 e 5,4 mg.kg⁻¹ e 3,3; 35,0 e 5,8 mg.kg⁻¹, respectivamente. Os pesquisadores sugerem o aguapé como uma alternativa para o tratamento de biofertilizante e dejetos provenientes da suinocultura, pois a biomassa remove bem esses metais pesados.

Alvarado et. al. [63] investigaram o potencial bioremediador da *Eichhornia crassipes* e *Lemna minor* na remoção do arsênio. O elemento foi monitorado em função do tempo, durante 21 dias. Segundo os autores não houve diferença estatisticamente significativa na capacidade de bioacumulação das espécies, entretanto o potencial de remoção da *Eichhornia crassipes* (600 mg/ha) foi superior ao da *Lemna minor* (140 mg/ha).

Fox et al. [64] avaliaram o potencial fitoremediador da *Eichhornia crassipes* na remoção do nitrogênio em duas etapas (A: de 14 de abril a 12 de maio e B: de 30 de agosto a 27 de setembro). Para ambas as etapas foram utilizadas várias concentrações de N (0, 40, 80, 100, 150, 200 e 300 ppm), foi observado que os aguapés sozinhos não podem remover 100% do N. Sendo necessário a utilização de outras práticas (sob condições controladas), pois esta planta é invasiva, devendo ser utilizada com cautela.

Odjegba e Fasidi [65] testaram a habilidade fitoremediativa da *Eichhornia crassipes* frente a oito metais pesados (Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn). As plantas jovens de tamanho igual foram cultivadas em sistema hidropônico e submetidas às concentrações de 0, 0,1, 0,3, 1,0, 3,0 e 5,0 mM de metais pesados individualmente por 21 dias. Observou-se uma redução significativa na produção de biomassa em plantas tratadas com os metais em comparação com o controle. As concentrações dos elementos traços nos tecidos vegetativos foram proporcionais aos fatores de bioconcentração.

Ebel, Evangelou e Schaeffer [66] aplicaram a biomassa de *Eichhornia crassipes* na fitoremediação do cianeto provenientes de minas de ouro. A toxicidade deste composto foi quantificada através de medidas da transpiração média relativa, num período de 96 horas. Para a concentração entre 5 e 50 mg.L⁻¹ houve apenas uma pequena redução na transpiração, mas não foram observadas alterações morfológicas.

Hasan, Talat e Rai [67] avaliaram a habilidade sortiva da *Eichhornia crassipes* frente ao Cd(II), Zn(II) e sua mistura. O crescimento da planta, após 16 dias de exposição aos íons metálicos apresentaram uma tendência crescente até as concentrações de 2,5 ppm de Cd (II) e 6,0 ppm de Zn(II). A absorção do metal pela planta foi dependente da concentração do metal e do tempo de exposição. A análise dos metais nas raízes e partes aéreas da planta, mostrou que o Zn(II) foi mais acumulado nas raízes quando comparado ao Cd(II).

Tiwari, Dixit e Verma [31] investigaram a bioacumulação de cinco metais pesados (Pb, Cr, Zn, Mn e Cu) pela biomassa de *Eichhornia crassipes*. A investigação química das partes da planta mostrou que os metais pesados foram bioacumulados, no entanto, o chumbo, zinco e manganês tendem a mostrar maior afinidade para bioacumulação no aguapé.

Xia e Ma [68] investigaram o potencial fitoremediativo da biomassa de *Eichhornia crassipes* na remoção de um pesticida fosforado etiol. A investigação química na remoção do pesticida pela planta mostrou que 55 a 91% estão presente nas partes aéreas e 74 a 81% nas raízes.

2.1.3 Corantes removidos pela biomassa seca (adsorção ou biossorção)

El-Khaiary et. al. [69] submeteram a biomassa da *Eichhornia crassipes* a diversos tratamentos. Como lavagem com água quente, lavagem com solução diluída de HCl quente, imersão em NaOH, imersão em HNO₃ e sulfonação, com o objetivo de aumentar a eficiência de remoção do aguapé. As isotermas de Langmuir, Freundlich e multicamadas foram aplicadas, e o modelo de Langmuir teve o melhor ajuste aos dados experimentais, exceto para a biomassa tratada com hidróxido de sódio, que seguiu o modelo de Freundlich.

El-Khaiary [70] avaliou a adsorção do azul de metileno por biomassa de *Eichhornia crassipes* sulfonada e tratada com ácido nítrico a partir de uma análise estatística (regressão linear, regressão não linear e regressão da distancia ortogonal). Os resultados da análise de regressão dos dados experimentais mostraram que os diferentes métodos de regressão fornecem estimativas diferentes para os parâmetros de adsorção das isotermas, e conseqüentemente, diferentes

conclusões sobre as propriedades da superfície dos adsorventes e do mecanismo de adsorção. Os modelos de isotermas utilizados no estudo foram Langmuir, Freundlich e multicamadas.

El-Khaiary [29] testou a eficiência da adsorção do azul de metileno pela biomassa de *Eichhornia crassipes* tratada com ácido nítrico (2 mol.L^{-1}). As equações de pseudo-primeira e segunda ordem foram utilizadas. A equação de segunda ordem representou melhor a cinética de adsorção à temperatura ambiente, enquanto que, em temperaturas mais elevadas ($45 - 80^\circ\text{C}$) e baixa concentração do azul de metileno (97 mg.L^{-1}) a de pseudo-primeira ordem ajustou-se melhor. As equações de difusão intrapartícula e transferência de massa também foram aplicadas aos dados experimentais.

Renganathan et. al. [71] aplicaram as raízes, os rizomas, os caules e as folhas da *Eichhornia crassipes* na remoção de um corante básico. Obtiveram as capacidades máximas adsorvidas de 13,65; 12,90; 12,75 e 13,50 mg.g^{-1} para raiz, rizoma, caule e folha, respectivamente.

Tarawou, Horsfall Jr. e Vicente [30] investigaram a adsorção do corante vermelho metil pela biomassa de *Eichhornia crassipes*. O modelo de isoterma ajustado foi o de Langmuir, com uma monocamada de $8,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.g}^{-1}$ em pH 8 a 30°C .

Karim, Das e Lee [72] aplicaram quatro carvões obtidos a partir da serragem, palha de arroz, talo de juta e *Eichhornia crassipes*, e ativados com cloreto de zinco na faixa de temperatura de 450 a 465°C (tempo de ativação, 80 min). Para remover corantes (vermelho e azul) de efluentes produzidos pela indústria têxtil. As variáveis avaliadas foram o tempo de contato, a temperatura e a dosagem dos carvões. A melhor condição obtida nos experimentos foi para o tempo de contato entre 30 e 40 minutos a 50°C na dose de 2 g.L^{-1} . A melhor eficiência na remoção dos corantes nos efluentes têxteis foi obtida pelos carvões produzidos da serragem e *Eichhornia crassipes*.

El Zawahry e Kamel [73] utilizaram a adsorção para remover seis corantes catiônicos (dois azo e quatro antraquinona) pela biomassa de *Eichhornia crassipes in natura* e modificada com diferentes concentrações de Sandene 8425 (4, 8 e 12%). As variáveis estudadas foram o tempo de contato, a concentração dos corantes, o pH, a quantidade dos adsorventes e as estruturas dos corantes. O tempo de

equilíbrio cinético foi determinado pela equação de Lagergren (aproximadamente 10 min). As equações de Langmuir e Freundlich foram utilizadas para ajustar os dados de equilíbrio, sendo o modelo de Freundlich bem ajustado aos seis corantes, exceto o corante azul ácido 25 que se ajustou a ambos os modelos.

El Zawahry e Kamel [74] realizaram trabalho semelhante ao citado anteriormente. A biomassa de *Eichhornia crassipes* foi utilizada como bioadsorvente para remover dois corantes azo e quatro antraquinona.

Low, Lee e Tan [75] avaliaram o potencial adsorvente das raízes de *Eichhornia crassipes* frente aos corantes azul de metileno e azul vitória. O tempo de contato, a concentração dos corantes, o pH e dosagem do adsorvente foram avaliados, o tempo de equilíbrio cinético foi determinado pela equação de Lagergren, as equações isotérmicas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas para ajustar os dados experimentais, o modelo de Langmuir se ajustou bem, as máximas quantidades adsorvidas foram 128,9 e 145,4 mg.g⁻¹ para o azul de metileno e azul vitória respectivamente.

2.1.4 Outros compostos removidos pela biomassa seca (adsorção ou biossorção)

Chen et. al. [76] aplicaram as partes aéreas da biomassa de *Eichhornia crassipes* na remoção de fosfato proveniente de águas residuárias da suinocultura. A eficiência adsorvente do aguapé foi superior a 36% nos influentes produzidos pela suinocultura.

Sadhukhan, Singha e Sarkar [77] misturaram a biomassa seca da *Eichhornia crassipes* com carvão ativado em pó e com carvão ativado granular para adsorver o para cloro meta xilenol. O objetivo destes pesquisadores com as duas misturas foi facilitar a recuperação do adsorvente (três vezes). Várias equações isotérmicas foram usadas para ajustar os dados experimentais (Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson e Toth), os parâmetros das equações foram estimados pelo método não linear de Levenburg-Marquardt. A equação que melhor ajustou os dados experimentais a partir desse método foi a desenvolvida por Tempkin.

Rashwan e Girgis [78] prepararam dois carvões ativados com ácido fosfórico 50% em volume em 500 °C a partir da biomassa de *Eichhornia crassipes* e palha de arroz para remover compostos orgânicos (fenol P, para nitrofenol PNP, para nitroanilina PNA, azul de metileno MB e vermelho do Congo CR). Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados na adequação dos resultados experimentais. Ambos os modelos foram adequados aos dados experimentais, a ordem decrescente de adsorção CR > MB > PNP > PNA > P foi obtida para o carvão de *Eichhornia crassipes*, enquanto a ordem decrescente para o carvão da palha de arroz foi PNP > CR > MB > PNA > P.

Sinha et. al. [79] utilizaram a biomassa de *Eichhornia crassipes in natura* e carbonizada com ácido sulfúrico em 300 e 600 °C no processo de desfluorização. Os ensaios de adsorção do flúor foram realizados em batelada e em coluna. No estudo em batelada avariáveis avaliadas foram concentração do sorbato e temperatura. O processo de desfluorização foi endotérmico seguido o modelo de Lagergren para a cinética de adsorção, enquanto o modelo isotérmico foi o de Freundlich. Os carvões apresentaram uma maior eficiência relação à biomassa *in natura*, a forma carbonizada a 600°C foi a mais eficaz na remoção do flúor.

Hafez e Ramadan [80] aplicaram a biomassa de *Eichhornia crassipes* na remoção de poluentes (UO_2^{2+} , Tn^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , MnO_4^- e fenol) presente nos efluentes produzidos pela indústria de energia nuclear. As variáveis foram o pH, a concentração dos poluentes e temperatura, as quantidades máximas removidas pela biomassa foram 25 mg de UO_2^{2+} , 5 mg de Tn^{4+} , 30 mg de Fe^{3+} , 15 mg de Cu^{2+} , 1 mg de Pb^{2+} , 0,7 mg de Cd^{2+} , 1,5 mg de Ni^{2+} , 10 mg de MnO_4^- e 25 mg de fenol.

Com base nos poucos trabalhos realizados com biomassa do aguapé na remoção de corantes têxteis, destaca-se o fundamental interesse da aplicação desta na recuperação de efluentes proveniente do setor têxtil. Este trabalho ampliará a pesquisa com corantes têxteis, mostrando a potencialidade do aguapé na remoção destes. O corante escolhido foi turquesa remazol, pois não se encontrou referência relatando a aplicação de bioadsorventes a partir da biomassa de *Eichhornia crassipes* para este, o aguapé também foi fragmentado em raiz, caule e folha, pois pouquíssimos trabalhos relatam essa fragmentação.



OBJETIVOS

3 OBJETIVO

3.1 Geral

Determinar as potencialidades da biomassa do aguapé (*Eichhornia crassipes*) relativo ao processo de biossorção do corante turquesa remazol.

3.2 Específicos

- ✓ Preparar os adsorventes derivados de *Eichhornia crassipes* a partir do tratamento com ácido nítrico;
- ✓ Realizar estudos de condutividade elétrica e estabilidade dos adsorventes em função do pH;
- ✓ Determinar o ponto zero de carga do adsorvente (pH_{ZPC});
- ✓ Caracterizar os adsorventes através da microanálise;
- ✓ Estudar os efeitos do pH, tempo de contato e temperatura no processo de adsorção;
- ✓ Comparar possível aplicação do material *in natura* com o tratado;
- ✓ Realizar estudos cinéticos de adsorção (em diferentes temperaturas), verificando o ajuste das equações de pseudo-primeira e segunda ordem aos dados experimentais, assim como aplicar o modelo difusão intrapartícula;
- ✓ Realizar estudos de isotermas de adsorção (em diferentes temperaturas) aplicando os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e multicamada aos dados experimentais;
- ✓ Calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção;
- ✓ Realizar estudos de dessorção do corante.



PARTE EXPERIMENTAL

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos bioadsorventes do aguapé

A aguapé foi obtida no município de Paço do Lumiar no estado do Maranhão. A planta foi separada em várias partes (raiz, caule e folha) sendo que estas foram trituradas em moinho de facas modelo Wiley, da De Leo, obtendo-se uma faixa granulométrica de 44 - 210 μm . O tratamento dos biomateriais foi baseado no método proposto por El-Khaiary com pequenas modificações na metodologia [29].

Os biomateriais foram colocados em contato com uma solução de ácido nítrico 0,25 mol.L⁻¹ a 50°C por 24 horas, numa razão 20 mL da solução por cada grama dos biomateriais e submetido à sucessivas lavagens com água destilada com o intuito de retirar matéria solúvel em água. Novamente os materiais foram secos e peneirados para assegurar a faixa granulométrica devido à aglomeração de partículas.

4.2 O adsorvato – turquesa remazol

O corante empregado neste estudo foi cedido pela Indústria Toalhas de São Carlos, localizada na cidade de São Carlos, no Estado de São Paulo. O corante é produzido pela companhia DyStar que não especifica a pureza.

Foram utilizadas soluções aquosas do corante com concentrações fixas (estudos cinéticos) e variadas (estudo de isotermas) nas temperaturas de 10, 25 e 40°C, monitorando suas respectivas concentrações por espectrofotometria eletrônica em 625 nm.

4.3 Determinação das concentrações do corante

As concentrações dos corantes foram determinadas por espectrofotometria no UV-visível, monitorando-se a absorção nos comprimentos de

onda mais adequados de acordo com a Lei de Lambert-Beer [81]. Utilizou-se células de quartzo de caminho ótico igual a 1 cm e um Espectrofotômetro UV-visible Shimadzu 2550.

4.4 Condutividade

Com a finalidade de verificar qual tratamento apresenta maior poder extrativo, os biomateriais foram divididos em duas porções.

Na primeira, os biomateriais permaneceram imersos em água destilada; na segunda, em solução 0,25 mol.L⁻¹ de HNO₃, ambas por um período de 24 horas à 50°C. Em seguida, estes materiais foram submetidos a sucessivas lavagens com água destilada e monitoradas por medidas de condutividade em um condutímetro Digimed, modelo DM 31, com correção de temperatura.

4.5 Estudos de extração do adsorvente em função do pH

É possível que algum composto no adsorvente seja extraído em função do pH do meio. Assim, para a avaliação da estabilidade do aguapé em diversas condições de pH (2,0 - 12,0), amostras de 100,0 mg do adsorvente foram colocadas em equilíbrio (24 hs) com 25,0 mL de soluções cujos pH's foram previamente ajustados com HCl/KCl ou KOH/KCl. Os reagentes utilizados foram todos P.A.

As alterações nas soluções em função da extração de compostos do adsorvente foram monitoradas por espectrofotometria eletrônica.

4.6 Determinação do pH_{zpc} (pH no Ponto de Carga Zero)

A metodologia do pH_{zpc} (Ponto Zero de Carga) consiste em determinar o pH no qual há um equilíbrio de cargas na superfície do adsorvente com a solução tal que $\Delta\text{pH} = 0$ (Onde $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) [82]. Amostras de 100,0 mg dos adsorventes foram adicionados a 25 mL de solução de pH correspondente à faixa de

2 a 12 em HCl ou KOH ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; KCl) deixando a mistura sob agitação constante no intervalo de 24 horas à temperatura ambiente. Após o tempo de contato as soluções foram filtradas e determinados os valores de pH final com um peagômetro Hanna modelo 21.

4.7 Microanálise (CHN) dos materiais

As análises do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos no aguapé foram realizadas em um analisador elementar de carbono hidrogênio nitrogênio Perkin Elmer, modelo 2400. Esta análise é baseada na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são CO_2 , H_2O e N_2 . A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e posteriormente separados através de colunas específicas. A detecção é feita em função das condutividades térmicas e convertida, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H, e N na amostra.

4.8 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Bomem-Hartmann & Braun, modelo MB-séries, com transformada de Fourier, utilizando-se pastilha KBr, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.9 Influência do pH na adsorção do corante

O efeito do pH na adsorção do corante turquesa remazol por biomassas de *Eichhornia crassipes* foi estudado em batelada à temperatura ambiente.

Amostras de 100 mg dos biomateriais foram colocadas em contato com 25 mL de solução do corante 200 mg.L⁻¹ ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; KCl), cujo o pH foi variado entre 2 e 6. Após o contato de 24 horas, as soluções foram centrifugadas e determinadas às novas concentrações. A quantidade adsorvida (mg.g⁻¹) foi determinada de acordo com a Equação 16.

$$\Gamma = (C_i - C_f) \frac{V}{m} \quad \text{Equação 16}$$

Onde C_i (mg.L⁻¹) e C_f (mg.L⁻¹) correspondem às concentrações inicial e final (equilíbrio) do corante, respectivamente; m (g) equivale à massa do adsorvente e V (L) representa o volume da solução do corante utilizada. A partir da determinação do pH de maior eficiência na remoção do corante foram realizados os demais estudos.

4.10 Os ensaios de adsorção

Para determinar a capacidade de adsorção dos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* em relação ao corante turquesa remazol, utilizou-se o método de batelada. Foram utilizadas soluções aquosas do corante com concentrações fixas de 50 e 1000 mg.L⁻¹ para os estudos cinéticos. Amostras de 100 mg dos bioadsorventes foram colocadas em contato com 25 mL de soluções aquosas do corante sob agitação mecânica constante e pH definido. Logo após o tempo de contato (5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos) as misturas foram centrifugadas e determinadas as concentrações finais do corante.

As cinéticas obtidas, para as temperaturas de 10, 25 e 40°C foram adequadas aos modelos cinéticos [36] de pseudo-primeira e segunda ordem, assim como o modelo intrapartícula [37]. Analogamente, foram obtidas as curvas de adsorção nas mesmas temperaturas, porém variando-se as concentrações do corante entre 50,0 e 1000,0 mg.L⁻¹, no tempo de equilíbrio definido a partir dos experimentos cinéticos. Todos os experimentos foram realizados em banho térmico sendo a temperatura monitorada durante todo o tempo de análise utilizando um termômetro de tal modo que as temperaturas não variaram mais que $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Todos

os ensaios foram feitos sob pressão e agitação constante e no pH de melhor eficiência de remoção. Os resultados obtidos foram adequados aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir [39], Freundlich [40], Sips [41] e multicamada [27, 42].

Os parâmetros termodinâmicos referente ao processo de adsorção do turquesa remazol sobre a superfície dos bioadsorventes foram calculados a partir dos resultados obtidos nas isotermas de adsorção [83].

4.11 Ensaios de dessorção do corante

Para verificar a dessorção do corante das superfícies dos bioadsorventes, foram colocados 3 g destes em contato com uma solução 1 g.L⁻¹ do corante turquesa remazol por 24 horas a temperatura ambiente e posteriormente secos a 50°C. 100 mg dos bioadsorventes saturados com a solução do turquesa remazol foram colocados em contato com 25 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹ de cloreto de potássio ajustada com hidróxido de potássio para os pH's 8 e 11. Após 180 minutos a misturas foram centrifugadas e determinadas às concentrações dessorvidas de acordo com a Equação 17 [84].

$$\Gamma_d = \frac{C_{ads}}{C_{des}} 100 \quad \text{Equação 17}$$

Onde Γ_d é a quantidade dessorvida (mg.L⁻¹), C_{ads} e C_{des} são as concentrações adsorvidas e dessorvidas (mg.L⁻¹), respectivamente. Para efeitos de cálculos, considerou-se a concentração adsorvida (C_{ads}) como a concentração retida pelos bioadsorventes, obtidas a partir do último ponto das isotermas a 25°C.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extrativos dos adsorventes

A quantidade de matéria gerada pela extração foi monitorada através de medidas de condutividade. A Figura 4 ilustra o comportamento da condutividade da água residual em função do número de lavagens.

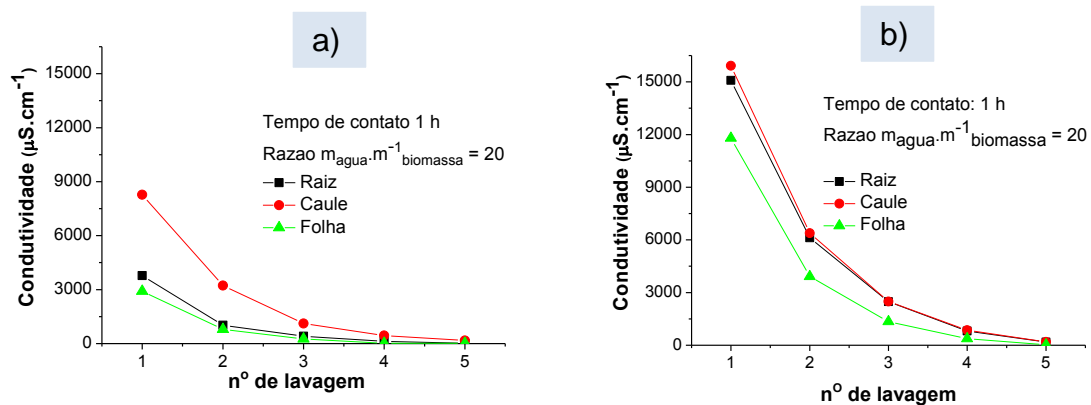


Figura 4 – Condutividade da água residual em função do número de lavagens dos biomateriais (a) *in natura* e (b) tratado com HNO₃

Nota-se que após a quarta lavagem a condutividade torna-se pequena e próxima à condutividade da água pura (~18 µS.cm⁻¹). A lavagem é importante, pois minimiza a influência de compostos solúveis em água que contribuem para a alteração da força iônica durante as análises. Outro fator consiste no aumento relativo do número de sítios ativos [85].

A instabilidade química dos adsorventes consiste em um fator negativo se considerarmos que durante uma possível aplicação em amostras reais, o próprio adsorvente se aplicado de maneira inadequada poderá agravar a contaminação no meio devido à matéria extraída. Esta instabilidade pode ser minimizada com o tratamento químico do adsorvente. Na literatura, praticamente todos os trabalhos publicados aplicam adsorventes para remoção de espécies contaminantes sem a devida preocupação de se estudar a estabilidade química do adsorvente em relação às condições do meio no qual este bioadsorvente é aplicado. A exemplo temos os trabalhos realizado por Mahamadi e Nharingo para a biomassa do aguapé [45] e El-Khaiary para as partes aéreas da planta [29]. Estes biomateriais foram aplicados na remoção de metais pesados e do corante azul de metileno respectivamente, no

entanto não comentam nada com relação à extração. Souza [85] demonstrou a preocupação em minimizar a influência da matéria solúvel lavando o mesocarpo de coco verde até condutividade constante antes da aplicação na adsorção dos corantes têxteis azul remazol e turquesa remazol.

5.2 Estabilidade dos biomateriais em função do pH

Em relação ao estudo de estabilidade dos biomateriais, a Figura 5 ilustra o comportamento da absorvância destas amostras em vários pH's. Nesta Figura, observa-se que há um deslocamento de bandas, sendo bastante pronunciado no pH 12, tanto para a biomassa do aguapé *in natura* quanto para tratada com ácido nítrico. A biomassa tratada teve uma maior estabilidade em pH 2 do que a *in natura*. Analogamente, Souza [85] verificou a estabilidade do adsorvente mesocarpo de coco verde em função do pH do meio e constatou uma considerável estabilidade em meio ácido e bastante matéria solúvel em meio alcalino.

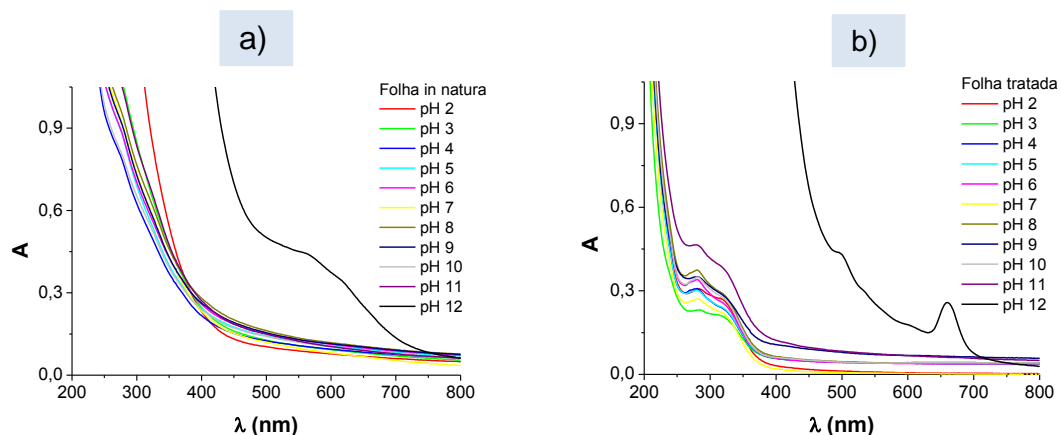


Figura 5 – Espectros eletrônicos na região do UV-Visível para soluções sobrenadantes de vários pH's após contato por 24 horas com 100,0 mg de folha de *Eichhornia crassipes* (a) *in natura* e (b) tratada com ácido.

Estes extrativos removidos em função do pH do meio geralmente são taninos e diversos compostos fenólicos. Elangovan, Philip e Chandraraj [48] observaram que compostos fenólicos e taninos presentes em plantas aquáticas interferiram na biossorção do Cr(VI), pois estes atuaram como agentes oxidantes na redução do Cr(VI) a Cr(III). Rosa e colaboradores [86] determinaram uma concentração de 42 ppm de taninos presente em uma amostra de mesocarpo de

coco, e afirma ainda que considerável parte deste composto pode ser lixiviado em função da lavagem do mesocarpo.

Este estudo é bastante interessante, no entanto pouco explorado na literatura. Os diversos adsorventes são aplicados na adsorção sem considerar a extração, fenômeno pelo qual o adsorvente pode acabar por contaminar o meio se aplicado indevidamente.

5.3 O Ponto zero de carga – pH_{zpc}

Estimar a distribuição de carga na superfície dos biomateriais tem sido importante, visto que em superfícies carregadas positivamente facilita a adsorção de espécies aniônicas, enquanto o oposto, catiônicas. Para valores de pH inferiores ao do pH_{zpc} a superfície dos biomateriais estarão carregadas positivamente, enquanto para valores superiores, negativamente.

A Figura 6 ilustra os valores de pH_{zpc} para a raiz, caule e folha dos biomateriais *in natura* e tratado com ácido nítrico respectivamente. Os valores de pH_{zpc} estimados foram de 6,1, 6,7 e 7,2 para raiz, caule e folha *in natura*, enquanto que para os biomateriais tratados com ácido nítrico foram 3,3, 3,1 e 3,4 para a raiz, caule e folha tratado com HNO_3 respectivamente.

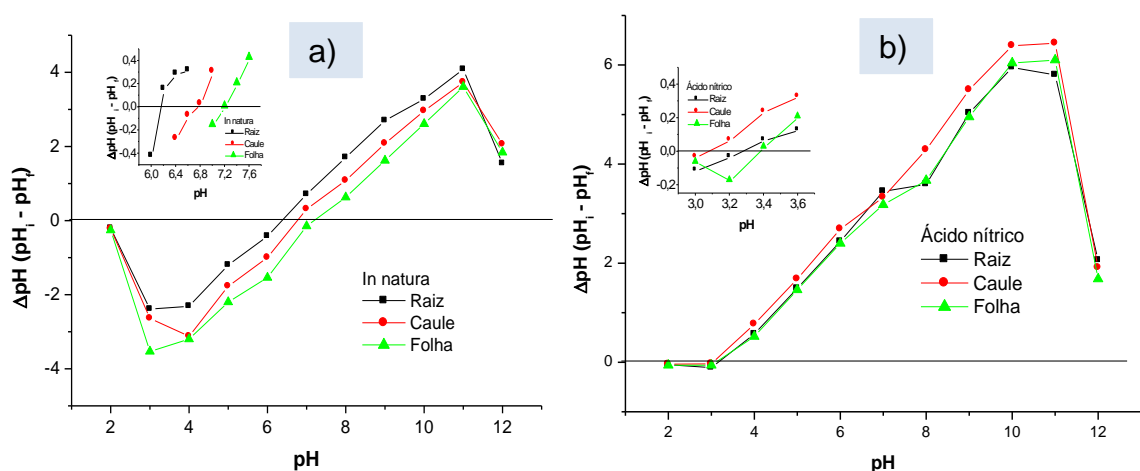


Figura 6 – Estimação do pH_{zpc} para os biomateriais (a) *in natura* e tratado com (b) ácido nítrico

Os resultados obtidos a partir da análise das alterações nos pH's das soluções após contato por 24 horas se encontram resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de pH's iniciais e as respectivas variações de pH referente a determinação do pH_{zpc} dos biomateriais *in natura* e tratado com ácido nítrico

$\text{pH}_{\text{inicial}}$	ΔpH Raiz	ΔpH Caule	ΔpH Folha	ΔpH Raiz	ΔpH Caule	ΔpH Folha
	<i>In natura</i>			Ácido nítrico		
2,00	-0,21	-0,22	-0,26	-0,05	-0,04	-0,06
3,00	-2,39	-2,64	-3,53	-0,11	-0,03	-0,06
4,00	-2,31	-3,12	-3,20	0,57	0,77	0,52
5,00	-1,20	-1,77	-2,20	1,49	1,68	1,46
6,00	-0,42	-1,00	-1,54	2,44	2,69	2,40
7,00	0,71	0,31	-0,15	3,45	3,33	3,18
8,00	1,70	1,08	0,63	3,59	4,29	3,67
9,00	2,70	2,08	1,62	5,03	5,50	4,95
10,00	3,28	2,96	2,61	5,95	6,39	6,04
11,00	4,08	3,73	3,61	5,80	6,44	6,10
12,00	1,54	2,06	1,84	2,06	1,91	1,68

Vieira e colaboradores [21], assim como Aziz e colaboradores [87] aplicaram a mesma metodologia para determinar o pH_{zpc} do mesocarpo de coco babaçu *in natura* e caroços de azeitona tratados com ácido sulfúrico. Os valores obtidos foram 6,7 e 2,6 respectivamente, sendo que estes valores se aproximam dos encontrados para os biomateriais estudados neste trabalho sem e com tratamento ácido. Zheng e colaboradores [32] obtiveram pH_{zpc} igual 6,58 para a raiz da *Eichhornia crassipes*, que está de acordo com o obtido neste trabalho.

A diminuição no valor do pH_{zpc} dos biomateriais tratados com ácido é um indicativo de alterações sofridas na superfície dos materiais *in natura*. Essa afirmativa pode ser corroborada com as variações nos percentuais de hidrogênio obtidas na análise elementar.

5.4 Microanálise (CHN) dos materiais

Os percentuais obtidos através da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para biomassa do aguapé *in natura* e tratada com ácido nítrico

Análise	<i>In natura</i>			Tratado		
	Raiz (%)	Caule (%)	Folha (%)	Raiz (%)	Caule (%)	Folha (%)
Carbono	28,81	31,87	38,04	43,56	43,03	48,30
Hidrogênio	4,17	4,15	4,96	5,93	5,90	6,91
Nitrogênio	0,92	1,05	3,46	1,22	1,14	5,74

Para o material *in natura*, as folhas apresentam-se como as mais ricas nestes elementos. Observa-se um aumento nos percentuais destes elementos para os biomateriais tratados em relação ao *in natura*. Os teores de H e N podem estar associados à protonação de sítios oxigenados no material, e a adsorção de íons nitrato, respectivamente. O aumento no teor de nitrogênio em uma matriz adsorvente é de fundamental interesse, uma vez que este pode atuar como sítios ativos durante o processo de adsorção, especificadamente para íons de metais de transição.

A variação nos percentuais de C não é facilmente apreendida à primeira vista. Mas, considerando que o tratamento ácido solubiliza parte do material sólido, de fato foram registradas elevadas perdas de massas dos sólidos após o ataque ácido de 42,5% (caule), 43,1% (raiz) e 44,1% (folhas), é possível que os materiais oxidados e extraídos, isto é, solúveis, apresentassem elevados teores de grupos oxigenados, enriquecendo mais em carbono o sólido final.

5.5 Espectroscopia na região do infravermelho dos materiais

Os espectros vibracionais dos materiais *in natura* e tratado são ilustrados na Figura 7. Os espectros vibracionais caracterizam alterações sofridas na estrutura de materiais lignocelulósicos, quando estes são submetidos a algum tratamento ou modificação química. Logo, os espectros vibracionais destes materiais apresentam bandas características de sua constituição, a qual poderá apresentar diferença no espectro quando espécies químicas são incorporadas ao material [88].

Os materiais tratados não apresentaram diferenças significativas em seus espectros vibracionais quando comparados aos materiais *in natura*. A faixa correspondente a 3420 - 3250 cm^{-1} é característica de compostos fenólicos tais

como guaiacila, siringila. As bandas localizadas na faixa 2990 – 2850 cm^{-1} representam o estiramento $\nu(\text{CH})$ da ligação carbono-hidrogênio (CH_3) em compostos alifáticos [48]. As frequências vibracionais presente na faixa 1710 - 1690 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ dos ácidos carboxílicos e cetona presente nos materiais *in natura* e que podem ser formados durante o processo de oxidação dos materiais de tratados, como exemplo temos o ácido β -D-galactourânico [89]. Os estiramentos $\nu(\text{C}-\text{O})$ presentes nas faixas de 1319 – 1030 cm^{-1} e 1060 - 1025 cm^{-1} correspondem a compostos fenólicos e alcoóis primários respectivamente [90, 91].

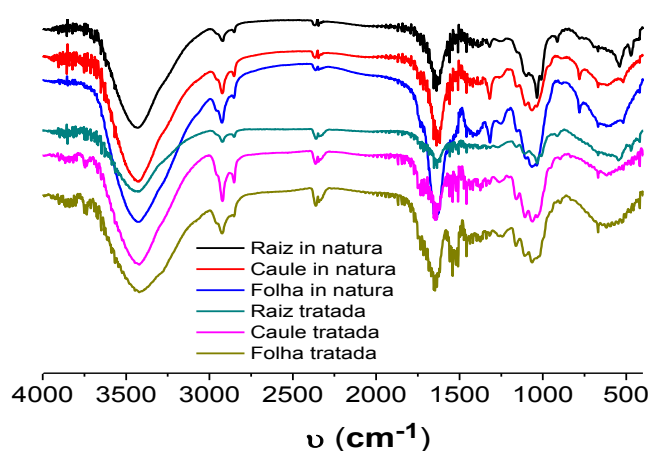


Figura 7 – Espectros na região do infravermelho dos materiais *in natura* e tratado.

As principais frequências vibracionais, assim como as atribuições sugeridas para os biomateriais de *Eichhornia crassipes in natura* e tratados com ácido nítrico se encontram resumidos na Tabela 6.

Tabela 6– Principais frequências correspondentes aos grupos funcionais do aguapé *in natura* e tratada com ácido nítrico

Faixa	Grupo	Atribuição	Referência
3420 - 3250	OH em alcoóis e fenóis	estiramento $\nu(\text{OH})$	[48]
2990 - 2850	CH_3 em compostos alifáticos	estiramento $\nu(\text{CH})$	[48]
1710 - 1690	$\text{C}=\text{O}$ em ácidos carboxílicos	estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$	[48]
1319 - 1030	$\text{C}-\text{O}$ em compostos fenólicos	estiramento $\nu(\text{CO})$	[90]
1060 - 1025	CH_2-OH em alcoóis primários	estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$	[48]

A espectroscopia vibracional apresenta certas limitações, como a sobreposição de bandas devido à diversidade estrutural de materiais amorfos dificultando a interpretação dos espectros obtidos. Zhou e colaboradores [33] também encontraram dificuldade para caracterizar as bandas vibracionais da biomassa do aguapé *in natura* e tratado com base, devido à complexidade das matrizes.

5.6 Espectros eletrônicos na região do UV-visível do corante

Espectros eletrônicos na região do UV-visível foram utilizados para a determinação das concentrações do corante turquesa remazol nos experimentos de adsorção. Para a determinação das absorvidades do corante foram feitas curvas analíticas no comprimento de onda mais adequado em função do pH. A Figura 8 ilustra o perfil dos espectros eletrônicos e as curvas analíticas obtidas nos pH's 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0 para o corante.

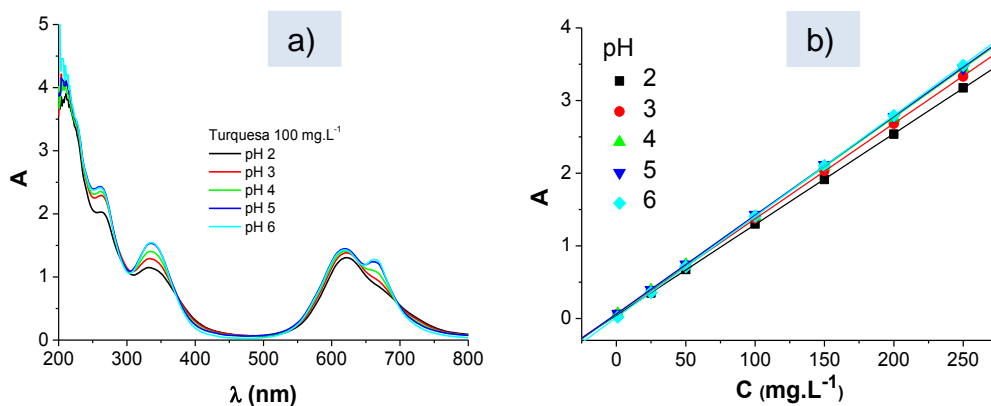


Figura 8 – (a) Espectros eletrônicos na região do UV-Visível do corante turquesa remazol e (b) Curvas analíticas ($C = 1$ a 250 mg.L^{-1}) meio ácido; pH's 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0

A banda em 625 nm serviu como referência para calcular as respectivas absorvidades em todos os pH's. Assim sendo, foram efetuadas curvas analíticas para cada pH e a partir do coeficiente angular de cada reta obtida, determinado os coeficientes de absorvidades. Estes coeficientes, as respectivas equações das retas para cada valor de pH, assim como os coeficientes de regressão linear se encontram listados na Tabela 7.

Tabela 7– Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear do corante turquesa remazol ($\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$)

pH (meio ácido)	Absortividade (a; $\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Equação da reta	R^2
2,0	0,0125	$Y = 0,0431 + 0,0125.X$	1,0000
3,0	0,0131	$Y = 0,0594 + 0,0131.X$	1,0000
4,0	0,0135	$Y = 0,0571 + 0,0135.X$	1,0000
5,0	0,0136	$Y = 0,0635 + 0,0136.X$	0,9999
6,0	0,0139	$Y = 0,0140 + 0,0139.X$	1,0000

5.7 Efeito do pH na adsorção

O comportamento da quantidade adsorvida em função do pH está ilustrado na Figura 9. Observa-se claramente a influência deste parâmetro (pH) no processo de adsorção do turquesa remazol. A diminuição ou aumento da adsorção com o pH pode ser explicado com base na interação ácido-base na interface sólido-solução. Para valores de pH abaixo do pH_{zpc} , as superfícies dos bioadsorventes desenvolve cargas positivas que é adequado para adsorção de corante aniônicos. No entanto para pH's acima do ponto de carga zero a afinidade corantes aniônicos com a superfície dos bioadsorventes diminui, sendo a interação dos corantes catiônicos mais adequada, portanto a extensão da adsorção não depende apenas do pH, mas também do caráter ácido ou básico dos corantes.

A adsorção em adsorventes lignocelulósicos é um processo complexo que é influenciado pela presença de vários grupos funcionais, tais como hidroxila, carboxila, amino entre outros presentes na superfície destes materiais [15, 92, 93]. Logo o efeito de protonação destas espécies ocasionado pela variação de pH influencia diretamente no sistema adsorativo.

Nota-se claramente, que houve uma maior capacidade de remoção após o tratamento dos adsorventes. O valor de pH com melhor eficiência na remoção do corante turquesa remazol foi o pH 2, representado na Figura 9. Este mesmo valor foi evidenciado como o mais eficiente na remoção de corantes aniônicos por adsorventes lignocelulósicos [14, 25, 92, 94].

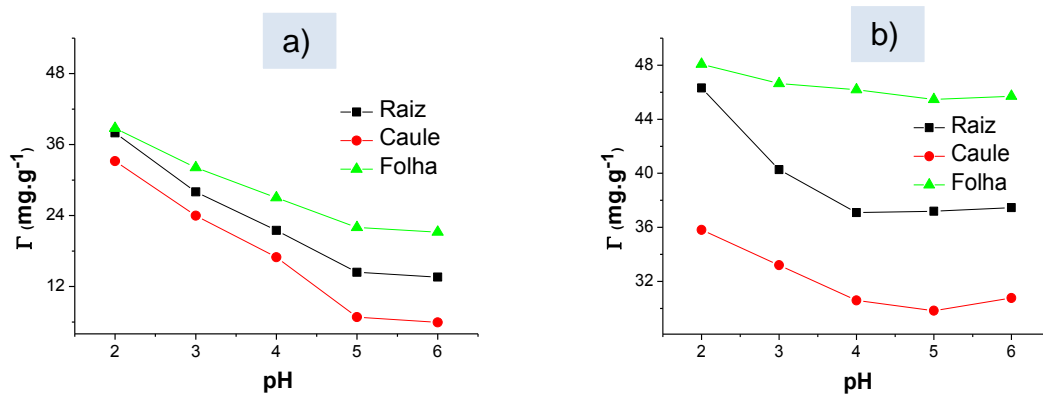


Figura 9 – Influência do pH na adsorção do corante turquesa remazol sobre a superfície dos bioadsorventes ($C = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ em 24 h de contato); (a) *in natura* e (b) tratado

Assim sendo, para as demais análises utilizaram-se os materiais tratado com HNO_3 em função da maior eficiência de remoção do corante turquesa remazol. Nota-se uma pequena tendência de aumento da quantidade adsorvida após o pH 5 para a caule, evidenciando que há mais de um processo de interação adsorvato/adsorvente envolvido na adsorção do turquesa remazol, uma vez que era de se esperar uma diminuição da capacidade de remoção em pH 6.

5.8 Cinética de adsorção

Com relação ao perfil das curvas cinéticas ilustradas na Figura 10 pode-se admitir que em 150 minutos todos os sistemas adsorvativos analisados se encontram no equilíbrio. Dois fatores que interferem diretamente no tempo de equilíbrio são visivelmente observados na Figura 10. O primeiro é a temperatura, aumentando a temperatura o tempo de equilíbrio se desloca para intervalos de tempo mais curtos com aumento na capacidade de adsorção sugerindo um processo endotérmico. O segundo é a concentração do corante, em baixa concentração o tempo de equilíbrio é atingido com uma maior rapidez do que em concentrações elevadas.

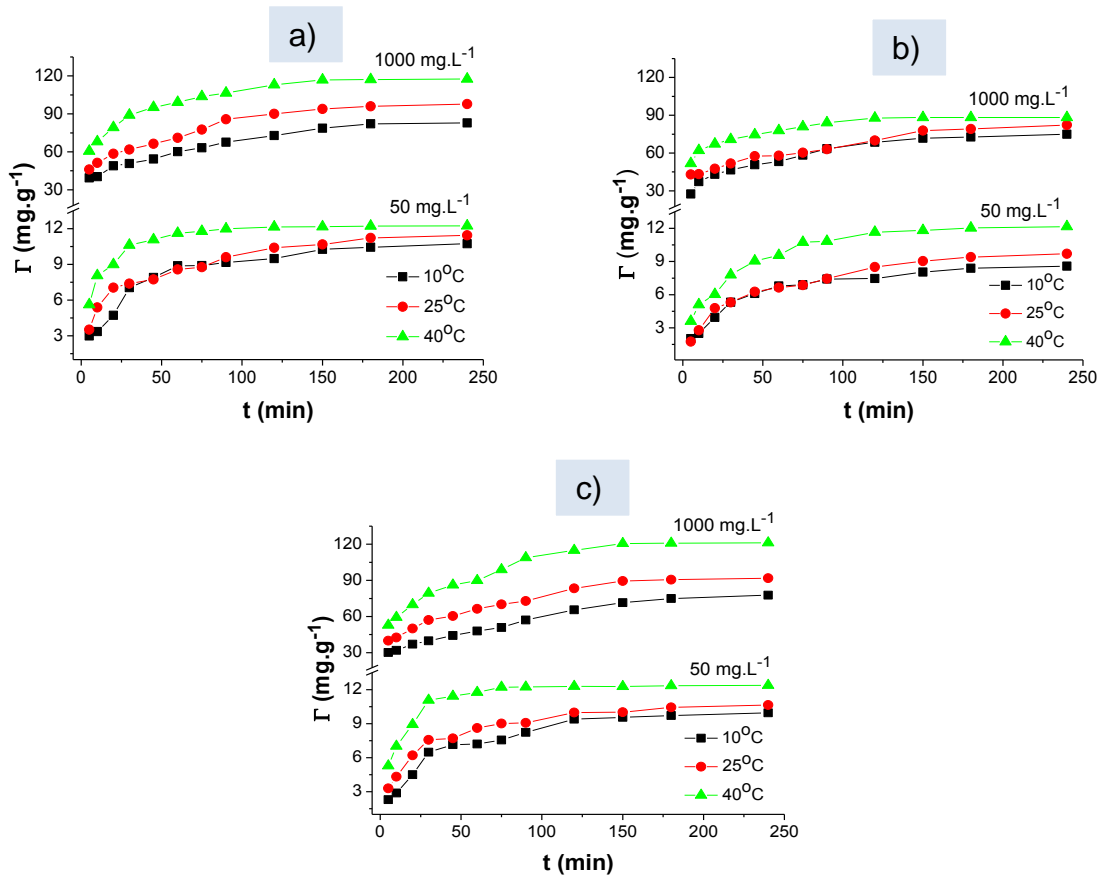


Figura 10 – Cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L⁻¹ em pH 2 para as biomassas do aguapé: (a) raiz, (b) caule e (c) folha

Em relação às quantidades adsorvidas após o tempo de equilíbrio a 40°C, verifica-se que em todos os sistemas estudados cujas concentrações iniciais foram de 50 mg.L⁻¹ removeu-se praticamente a totalidade do adsorvato estudado (aproximadamente 12,5 mg.L⁻¹). No entanto para as concentrações iniciais de 1000 mg.L⁻¹, o adsorvente mais eficiente foi a folha que removeu 121,2 mg.L⁻¹. As quantidades removidas em 40 °C para a raiz e o caule foram respectivamente 117,5 e 88,3 mg.L⁻¹.

5.7.1 Modelo cinético de pseudo primeira e segunda ordem

As Figuras 11 e 12 ilustram as regressões lineares dos dados experimentais para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem respectivamente. Avaliando-se os valores das quantidades adsorvidas experimentais (no equilíbrio) e teóricas (previstas pelos modelos), observa-se um melhor ajuste para o modelo de segunda ordem (equação de Ho) como mais adequado. Os parâmetros cinéticos calculados se encontram resumidos nas Tabelas 8 e 9.

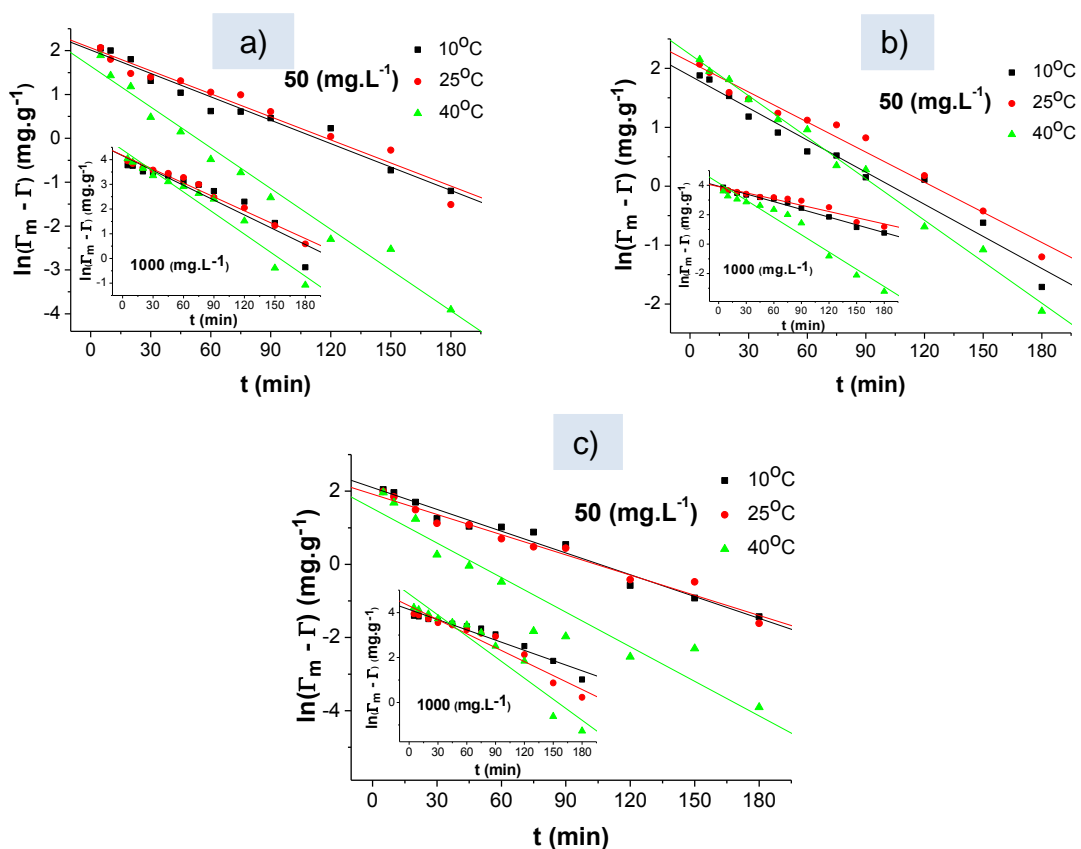


Figura 11 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a biossorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L⁻¹ em pH 2 para as biomassas do aguapé: (a) raiz, (b) caule e (c) folha

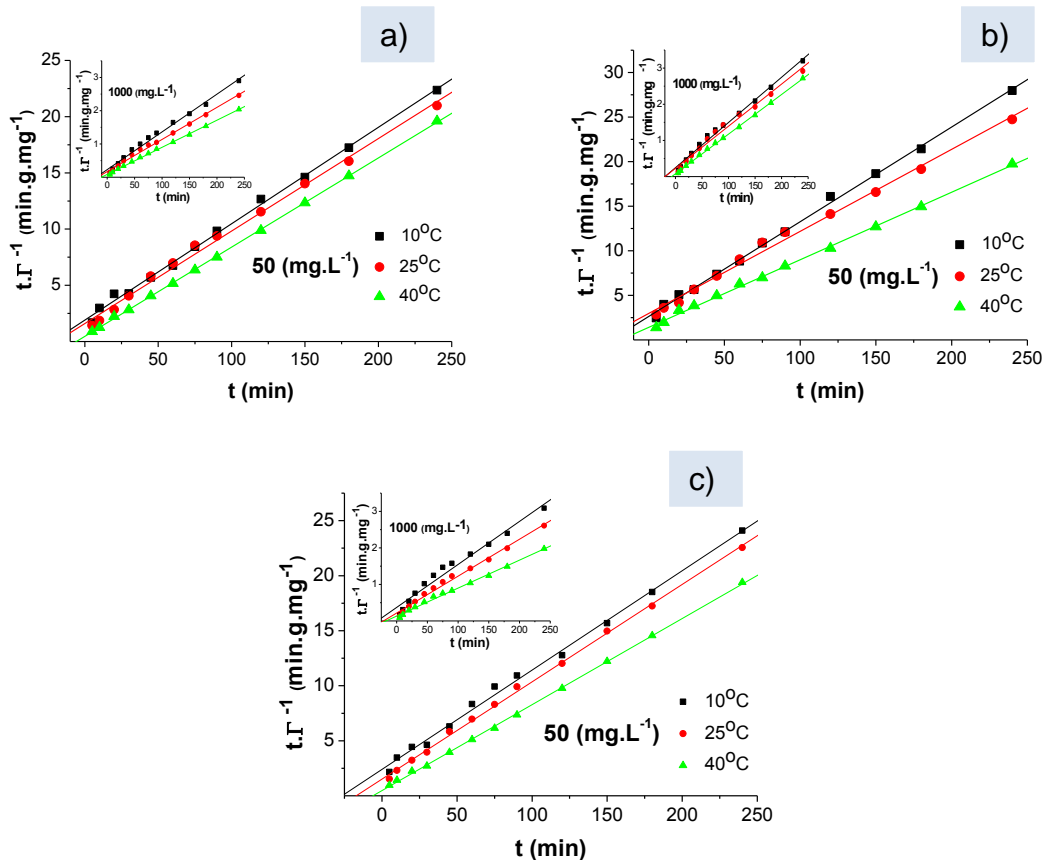


Figura 12 – Modelo cinético de segunda ordem para a biossorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L⁻¹ em pH 2 para as biomassas do aguapé. (a) raiz, (b) caule (c) folha

Além das quantidades adsorvidas, outro parâmetro importante a ser considerado são os coeficientes de regressão linear. Nas Tabelas 8 e 9, verifica-se que o modelo de segunda ordem possui o melhor coeficiente ($R_2^2 > R_1^2$). Como a cinética segue o modelo de segunda ordem, sugere-se que a cinética de reação é dependente da concentração do adsorvato e também do número de sítios ativos presentes nos bioadsorventes. A influência da temperatura é notada nas constantes de adsorção mostrada na Tabela 8, o aumento na temperatura de 10 para 40°C faz com que as constantes de velocidade referentes ao processo de segunda ordem também aumente.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da biossorção do turquesa remazol pela raiz, caule e folha tratadas de *Eichhornia crassipes*

Turquesa remazol (50 mg.L ⁻¹)					
Bioadsorvente	Pseudo-primeira ordem				
	T (°C)	$\Gamma_{Experimental}$ (mg.g ⁻¹)	Γ_m (mg.g ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	R_1^2
Raiz	10	10,74	7,49	1,78	0,9673
	25	11,44	7,89	1,75	0,9600
	40	12,24	5,19	3,10	0,9803
Caule	10	8,58	6,51	1,82	0,9625
	25	9,70	8,25	1,70	0,9767
	40	12,16	9,39	2,35	0,9926
Folha	10	9,96	8,16	1,99	0,9763
	25	10,64	6,80	1,84	0,9710
	40	12,38	4,61	3,15	0,9138
Turquesa remazol (1000 mg.L ⁻¹)					
Bioadsorvente	Pseudo-primeira ordem				
	T (°C)	$\Gamma_{Experimental}$ (mg.g ⁻¹)	Γ_m (mg.g ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	R_1^2
Raiz	10	82,86	64,28	2,00	0,8899
	25	97,72	64,92	1,87	0,9804
	40	117,52	81,16	2,84	0,9534
Caule	10	74,92	51,18	1,75	0,9858
	25	82,28	49,77	1,41	0,9400
	40	88,28	63,83	3,91	0,9552
Folha	10	77,76	62,85	1,52	0,9458
	25	91,80	73,79	2,07	0,9440
	40	121,20	125,02	3,12	0,9242

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos de segunda ordem da biossorção do turquesa remazol pela raiz, caule e folha tratadas de *Eichhornia crassipes*

Turquesa remazol (50 mg.L ⁻¹)					
Bioadsorvente	T (°C)	$\Gamma_{Experimental}$ (mg.g ⁻¹)	Γ_m (mg.g ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R_2^2
Raiz	10	10,74	11,68	3,83	0,9970
	25	11,44	12,16	4,21	0,9943
	40	12,24	12,61	13,60	0,9998
Caule	10	8,58	9,42	4,26	0,9979
	25	9,70	10,87	2,83	0,9936
	40	12,16	13,19	4,04	0,9982
Folha	10	9,96	11,07	3,41	0,9958
	25	10,64	11,30	5,18	0,9985
	40	12,38	12,79	13,00	0,9995

Turquesa remazol (1000 mg.L ⁻¹)					
Bioadsorvente	T (°C)	$\Gamma_{Experimental}$ (mg.g ⁻¹)	Γ_m (mg.g ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^4$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R_2^2
Raiz	10	82,86	88,50	5,56	0,9893
	25	97,72	104,17	5,36	0,9943
	40	117,52	123,46	7,61	0,9998
Caule	10	74,92	80,00	6,30	0,9926
	25	82,28	86,21	5,87	0,9852
	40	88,28	90,91	15,40	0,9991
Folha	10	77,76	84,75	3,76	0,9719
	25	91,80	99,01	2,12	0,9900
	40	121,20	129,87	4,43	0,9936

A Tabela 10 mostra que outros sistemas cinéticos para adsorção do corante turquesa remazol registrados na literatura também seguiram o modelo de segunda ordem. De um modo geral, comparando as referidas constantes de velocidade para adsorção do corante turquesa remazol sobre a superfície dos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* com a quitosana não modificada e modificada, e mesocarpo de coco verde lavado, nota-se que as constantes definidas neste estudo são cerca de 10 a 20 vezes menores que as constantes cinéticas referente aos materiais originados da quitosana e praticamente da mesma ordem com o adsorvente referente ao coco verde, indicando uma maior afinidade do corante turquesa remazol com os materiais derivados de quitosana. No entanto, essa comparação é limitada pelas condições tais como pH, temperatura, faixa granulométrica, concentrações iniciais, dentre outras nas quais os sistemas foram investigados.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos de segunda ordem reportados na literatura em relação à adsorção do turquesa remazol em diferentes adsorventes

Adsorvente	Parâmetros para sistemas de segunda ordem				
	T (°C)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	pH	R ₂ ²	Ref.
Quitosana	28	0,6032	6,0	0,9961	[95]
Qt-P	28	0,7132	6,0	0,9961	[95]
Qt-G	28	0,0144	6,0	0,9975	[95]
MCVL	30	6,0.10 ⁻³	2,0	0,9990	[85]
RATAN	25	4,2.10 ⁻³	2,0	0,9943	Este trabalho
CATAN	25	2,8.10 ⁻³	2,0	0,9936	Este trabalho
FATAN	25	5,2.10 ⁻³	2,0	0,9985	Este trabalho

Qt-P = Quitosana modificada com pirocatecol; Qt-G = Quitosana modificada com óleo de girassol; MCVL = Mesocarpo de coco verde lavado; RATAN = Raiz do aguapé tratado com ácido nítrico; CATAN = Caule do aguapé tratado com ácido nítrico; FATAN = Folha do aguapé tratado com ácido nítrico.

5.7.2 Modelo cinético de difusão intrapartícula

As etapas previstas pelo modelo de difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante turquesa remazol estão ilustradas na Figura 13. Observa-se que para todas as temperaturas envolvidas no processo de biossorção há a presença de três segmentos lineares, indicando a presença de três etapas do mecanismo cinético de difusão intrapartícula nos sistemas adsortivos: A primeira etapa da biossorção do corante é ilustrada na Figura 13 (primeiros pontos de ambos os gráficos) corresponde à fase no qual a interação entre os bioadsorventes e o adsorvato é superficial externa (migração do adsorvato do seio da solução aos sítios de ligação presentes na superfície dos bioadsorventes). Após esta etapa têm-se a difusão do adsorvato dentro dos poros dos bioadsorventes (segunda etapa) e finalmente a interação do adsorvato com os sítios ativos presentes nos poros dos bioadsorventes (terceira etapa).

A Tabela 11 ilustra os valores calculados para o processo de difusão intrapartícula da interação adsorvato-bioadsorventes. Os segmentos (etapas) ilustrados na Figura 13, mostra que as extrapolações das linhas nos gráficos não passam pela origem evidenciando o efeito da interface. O desvio da curva é um indicativo de que o processo de difusão intrapartícula não é o único mecanismo

limitante na biossorção do corante e que outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente [96]. Para a concentração de 1000 mg.L^{-1} do corante turquesa remazol nas temperaturas inferiores a 40°C , a primeira com a segunda etapa do processo de difusão intrapartícula torna-se quase indistinguível, como ilustrado pela Figura 13, esta observação corrobora com afirmativa de outros mecanismos para a biossorção do corante e evidencia a influência da temperatura sobre o processo de difusão das moléculas do turquesa remazol.

Observando os valores das constantes de difusão intrapartícula (K_d) nas três etapas, nota-se que estas diminuem quando se processa cada etapa (1^{a} etapa > 2^{a} etapa > 3^{a} etapa), Tabela 10. Esta diminuição pode ser atribuída à saturação da superfície dos adsorventes, ou seja, o sistema entra em equilíbrio.

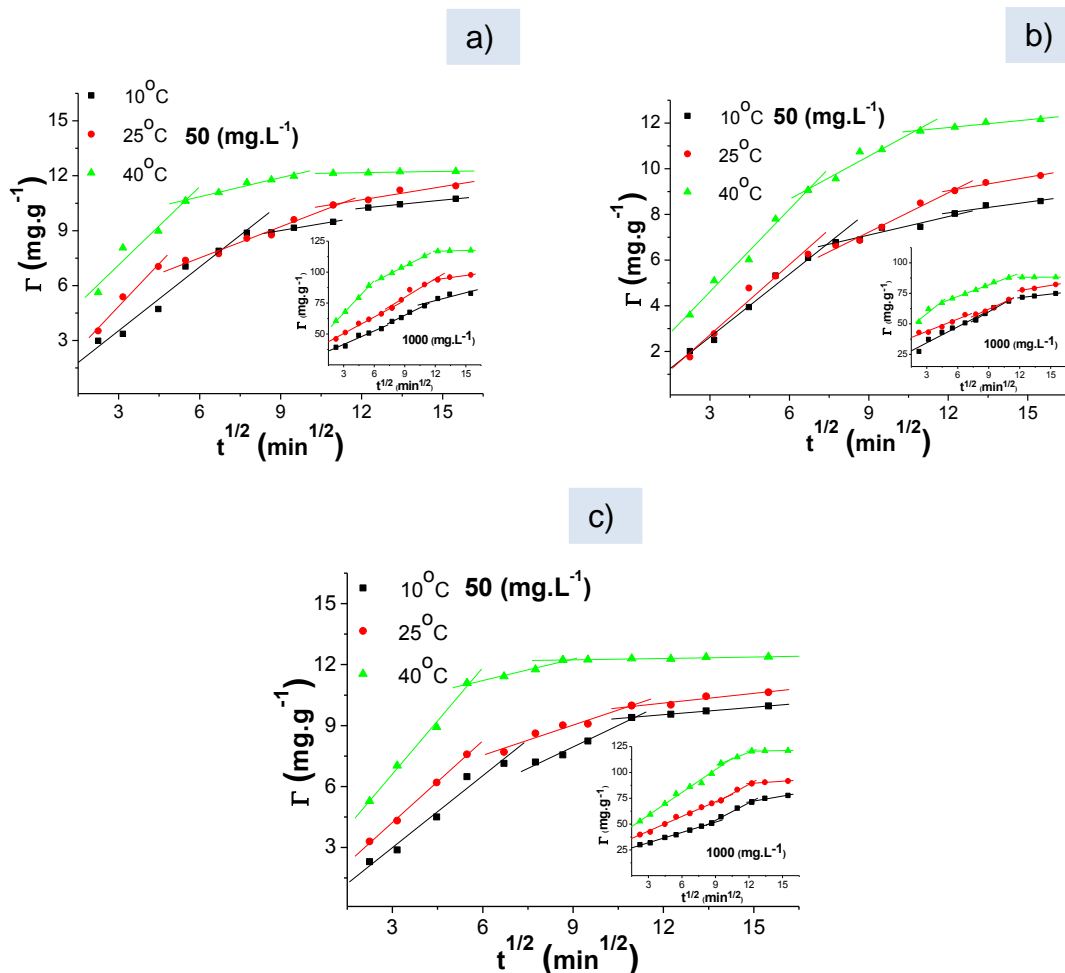


Figura 13 – Difusão intrapartícula no processo de biossorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L^{-1} em pH 2 para as biomassas do aguapé. (a) raiz, (b) caule e (c) folha.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem obtidos na bioadsorção do corante turquesa remazol nas concentrações de 50 e 1000 mg.L⁻¹

Difusão Intrapartícula		Turquesa remazol (50 mg.L ⁻¹)								
		Raiz			Caule			Folha		
		Parâmetros calculados								
T (°C)	Etapas	k _d (mg.g ⁻¹ .min ^{1/2})	I (mg.g ⁻¹)	R ²	k _d (mg.g ⁻¹ .min ^{1/2})	I (mg.g ⁻¹)	R ²	k _d (mg.g ⁻¹ .min ^{1/2})	I (mg.g ⁻¹)	R ²
10	1 ^a etapa	1,160	0,052	0,9694	0,919	-0,122	0,9838	1,179	-0,543	0,9697
	2 ^a etapa	0,249	6,761	0,9905	0,269	4,675	0,9224	0,706	1,595	0,9827
	3 ^a etapa	0,148	8,453	0,9998	0,158	6,180	0,8830	0,124	8,046	0,9990
25	1 ^a etapa	1,557	0,190	0,9823	1,024	-0,344	0,9695	1,338	0,216	0,9978
	2 ^a etapa	0,568	4,097	0,9766	0,574	2,061	0,9821	0,495	4,567	0,9472
	3 ^a etapa	0,239	7,818	0,9276	0,197	6,678	0,9560	0,159	8,194	0,9051
40	1 ^a etapa	1,422	2,865	0,9437	1,203	1,007	0,9856	1,743	1,385	0,9945
	2 ^a etapa	0,347	8,774	0,9712	0,629	4,893	0,9497	0,352	9,102	0,9802
	3 ^a etapa	0,024	11,883	0,9070	0,113	10,451	0,9467	0,024	12,017	0,9057
Turquesa remazol (1000 mg.L ⁻¹)										
10	1 ^a etapa	3,621	30,746	0,9511	4,383	21,281	0,9348	3,326	21,984	0,9970
	2 ^a etapa	4,060	28,567	0,9945	4,825	16,409	0,9825	5,671	2,598	0,9915
	3 ^a etapa	2,128	51,423	0,8113	0,977	59,761	0,9977	1,885	48,866	0,9464
25	1 ^a etapa	4,437	37,114	0,9906	3,355	33,764	0,9515	4,728	29,069	0,9923
	2 ^a etapa	4,995	34,619	0,9328	3,798	27,830	0,9816	6,010	16,416	0,9852
	3 ^a etapa	1,132	80,324	0,9656	1,404	60,447	0,9913	0,720	80,708	0,9844
40	1 ^a etapa	8,746	40,631	0,9986	6,757	38,070	0,9122	7,345	36,599	0,9889
	2 ^a etapa	4,196	66,952	0,9983	3,180	53,340	0,9975	4,258	68,428	0,9996
	3 ^a etapa	0,205	114,373	0,9749	0,035	87,747	0,8830	0,163	118,690	0,9812

5.9 Isotermas de adsorção

Os experimentos de adsorção referentes às isotermas em diferentes temperaturas (10, 25 e 40°C) foram todos realizados no tempo de equilíbrio definidos pelo estudo cinético. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 14.

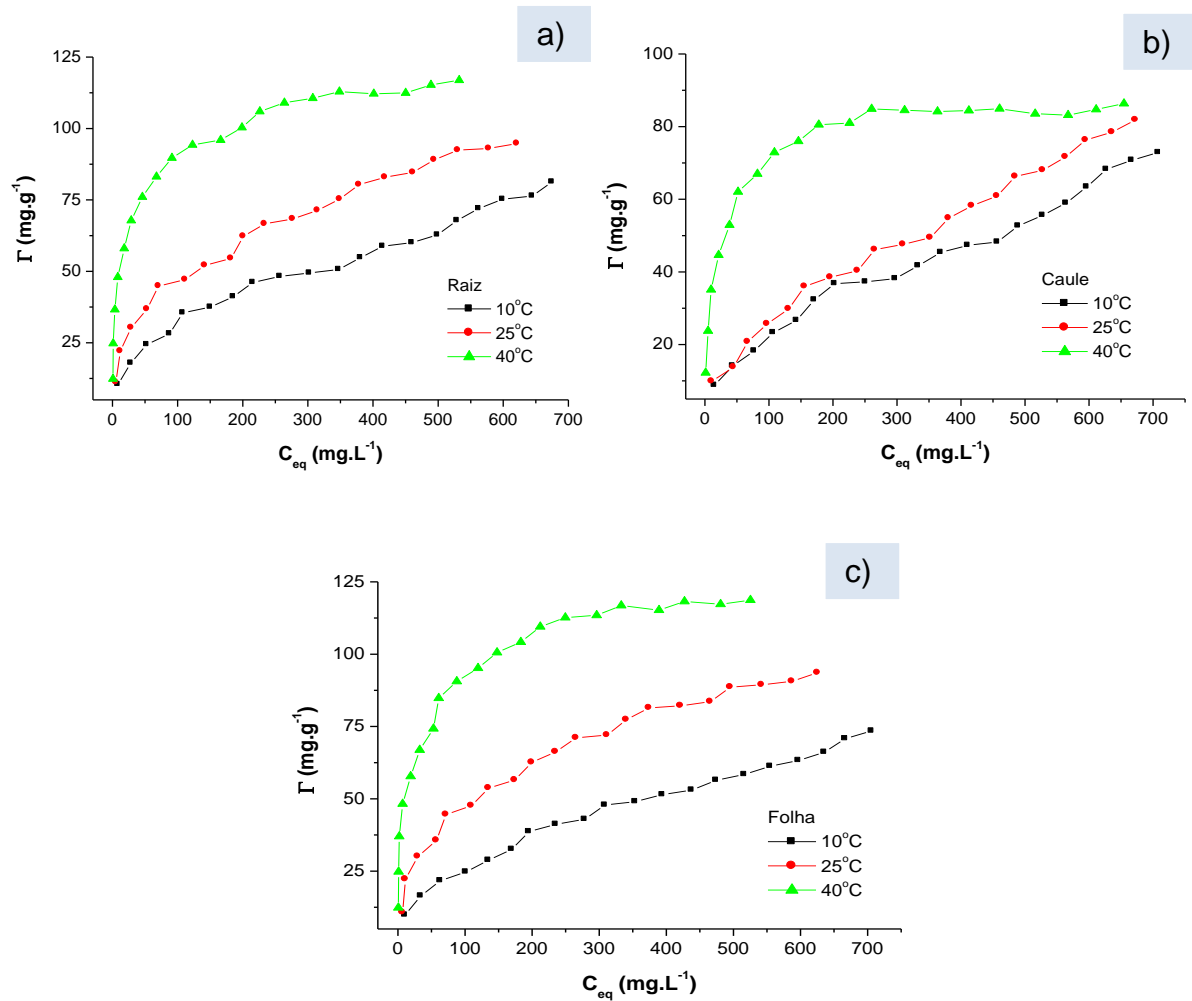


Figura 14 – Isotermas de bioadsorção do corante turquesa remazol nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C em pH 2 para as biomassas do aguapé. (a) raiz, (b) caule e (c) folha.

O aumento na bioadsorção do corante em função do aumento da temperatura pode ser devido a um aumento na mobilidade das moléculas presente na solução, ou seja, aumento na energia cinética provocada pela elevação de temperatura [97]. Doğan, Abak e Alkan [26] afirmaram que o aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em relação à superfície e para dentro dos poros presentes nos bioadsorventes, isto devido à

diminuição da viscosidade da solução. Outro fato relacionado ao aumento de temperatura é a dilatação dos poros que facilita a migração das moléculas do adsorbato nestes. Para Besinella Junior e colaboradores [98] o fenômeno está relacionado ao efeito do gradiente de temperatura existente entre o interior da partícula (adsorvente) e sua superfície. Em partículas menores o gradiente de temperatura é menor ou inexistente, fazendo com que o interior da partícula tenha temperatura muito próxima da temperatura externa do adsorvente. Desta forma, a adsorção pode ocorrer de forma homogênea em toda a partícula, ao passo que, em partículas maiores, o gradiente de temperatura entre o interior e o exterior da partícula é maior, ocorrendo maior adsorção do corante nas regiões mais externas da partícula.

A partir da análise das curvas obtidas foram determinadas as quantidades máximas adsorvidas no equilíbrio. A Tabela 12 ilustra os valores referentes às quantidades máximas adsorvidas nas respectivas temperaturas estudadas.

Tabela 12 – Valores referentes às quantidades máximas do turquesa remazol adsorvidos sobre a superfície dos bioadsorventes, determinados a partir das isotermas de bioadsorção em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Bioadsorvente (mg.g ⁻¹)		
	Raiz	Caule	Folha
10	81	73	73
25	95	82	94
40	117	86	119

A partir das isotermas de bioadsorções obtidas, estas podem ser adequadas aos modelos teóricos que fazem previsões a respeito da natureza de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Os modelos testados foram os clássicos modelos de dois parâmetros, um proposto para prever superfícies heterogêneas (estrutural e energeticamente) formulado por Freundlich e outro para superfícies homogêneas postulado por Langmuir. Existem outros modelos que também podem justificar os dados experimentais que engloba sistemas heterogêneos e homogêneos tais como o modelo de Sips e o modelo de multicamadas.

5.10 Modelos de adsorção

5.10.1 Freundlich

O ajuste linear em relação ao modelo de Freundlich se encontra ilustrado na Figura 15. Nota-se claramente o melhor ajuste para as temperaturas de 10 e 25°C. Para este caso, os resultados evidenciam uma adsorção cujas interações entre o adsorvato turquesa remazol e os bioadsorventes são de natureza não homogênea, ou seja, são dependentes do fator de heterogeneidade ($1/n$), quanto menor for este fator mais heterogêneo será o processo adsorptivo.

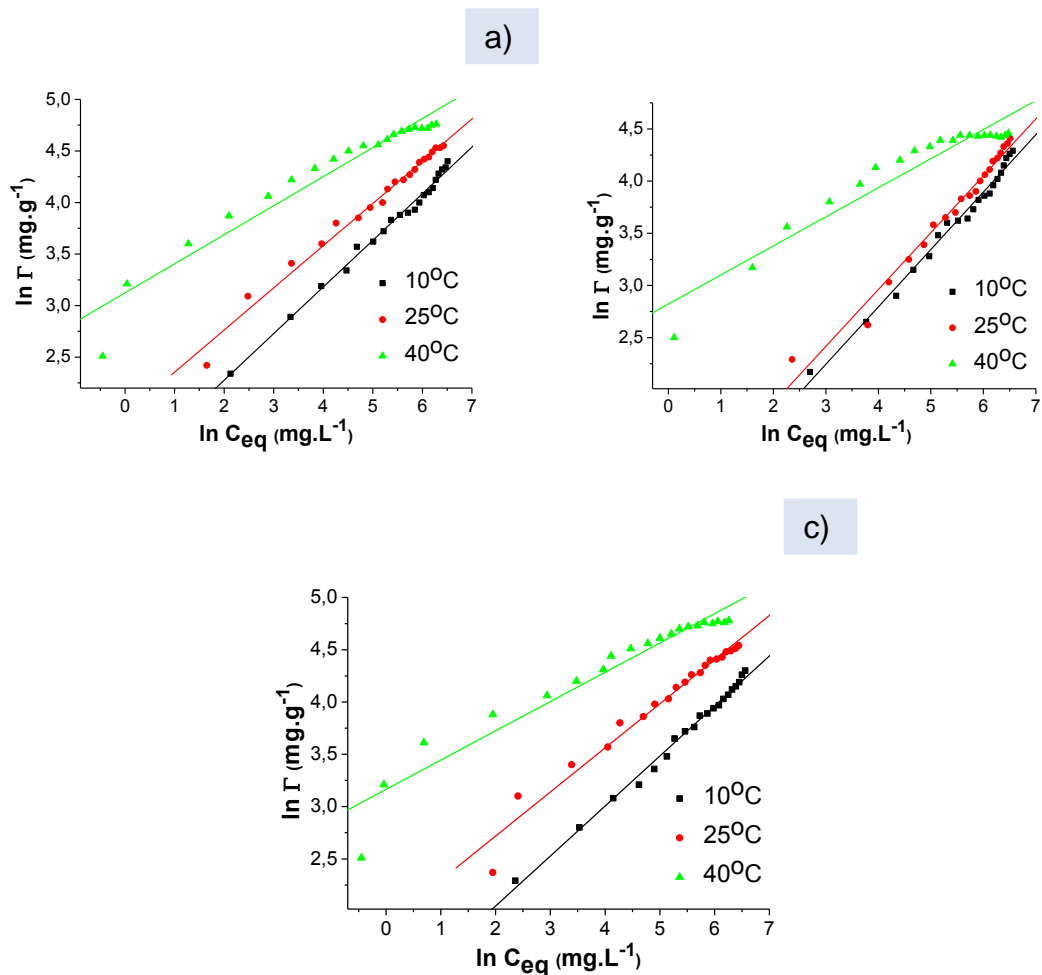


Figura 15 – Regressão linear do modelo de Freundlich em relação ao processo biossorbitivo do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C em pH 2: (a) raiz, (b) caule e (c) folha

A teoria de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais, correspondendo à distribuição exponencial dos efeitos térmicos da reação de

adsorção. Desta forma a equação prediz que a concentração do corante nos bioadsorventes é diretamente dependente da sua quantidade em solução e o total adsorvido corresponde ao somatório da adsorção em todos os sítios ocupados [21, 99]. Os parâmetros determinados pela regressão linear para este modelo são mostrados Tabela 13 (pág. 76).

5.10.2 Langmuir

Para a temperatura de 40°C, os resultados da bioadsorção do turquesa remazol se ajustam a regressão linear da equação de Langmuir ilustrada na Figura 16. A teoria fundamentada por Langmuir baseia-se no fato da adsorção de sorvatos ocorrer em sítios uniformes, ou seja, a superfície dos adsorventes é homogênea contendo um número finito de sítios de ligação, limitando a cobertura superficial a uma monocamada, e que a afinidade iônica independe da quantidade de material adsorvido. Também considera a não interação entre moléculas adsorvidas em sítios próximos, caracterizando as interações entre o adsorvato-adsorvente como de natureza química [99]. O mecanismo proposto por Langmuir prevê que a energia de adsorção é constante caracterizando a homogeneidade das superfícies dos adsorventes por não haver transmigração do sorbato sobre estas [100]. Muitos trabalhos realizados com biomassas *in natura*, tratada ou modificada têm surgido como agentes removedores de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Diversos autores que obtiveram seus resultados adequados ao modelo de Langmuir assumiram que seus bioadsorventes são praticamente homogêneos, como exemplos temos Hameed, Mahmoud e Ahmad [101, 102] que trabalharam com resíduos de coco e banana *in natura* para remover corante e admitiram que há uma distribuição homogênea dos sítios ativos nas superfícies destes materiais; Özer, Dursun e Özer [103] consideraram que as cascas de amendoim tratadas com ácido sulfúrico possuíam sítios quase homogêneos; Demir e colaboradores [18] cogitaram que as fibras da *Luffa cylindrica* apresenta energia de superfície homogênea. No entanto, sabe-se que estes materiais possuem uma constituição bastante heterogênea e complexa.

Os parâmetros determinados pela regressão linear para este modelo são mostrados Tabela 13 (pág. 76).

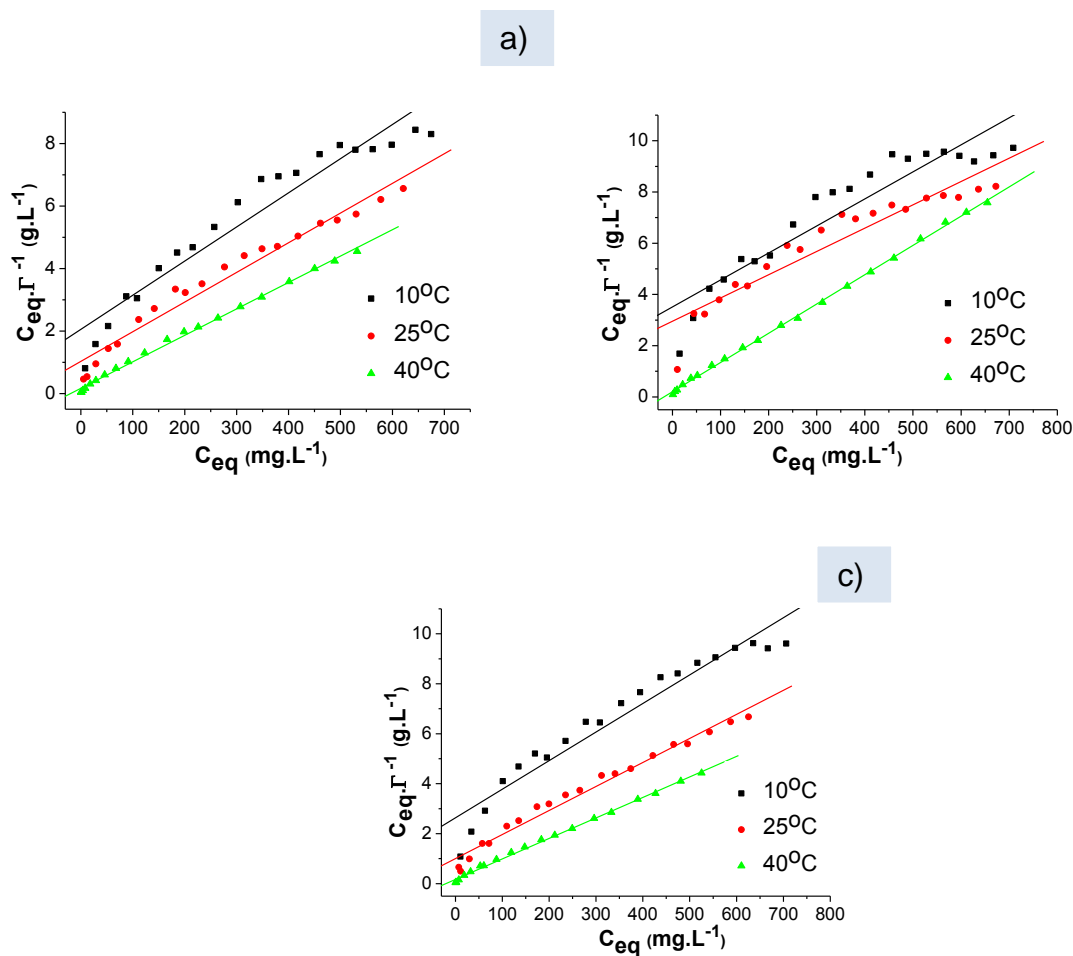


Figura 16 – Regressão linear do modelo de Langmuir em relação ao processo biossorbitivo do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* nas temperaturas de 10, 25 e 40°C em pH 2: (a) raiz, (b) caule e (c) folha

5.10.3 Sips

Como o modelo desenvolvido por Sips engloba os conceitos propostos por Langmuir e Freundlich, espera-se que o modelo de Sips se ajuste a todas as temperaturas analisadas no processo de biossorção do turquesa remazol. A regressão linear referente aos dados experimentais, segundo o modelo de Sips, está ilustrada na Figura 17. Observando as regressões lineares na Figura 17, nota-se um bom ajuste apenas para a temperatura de 40°C.

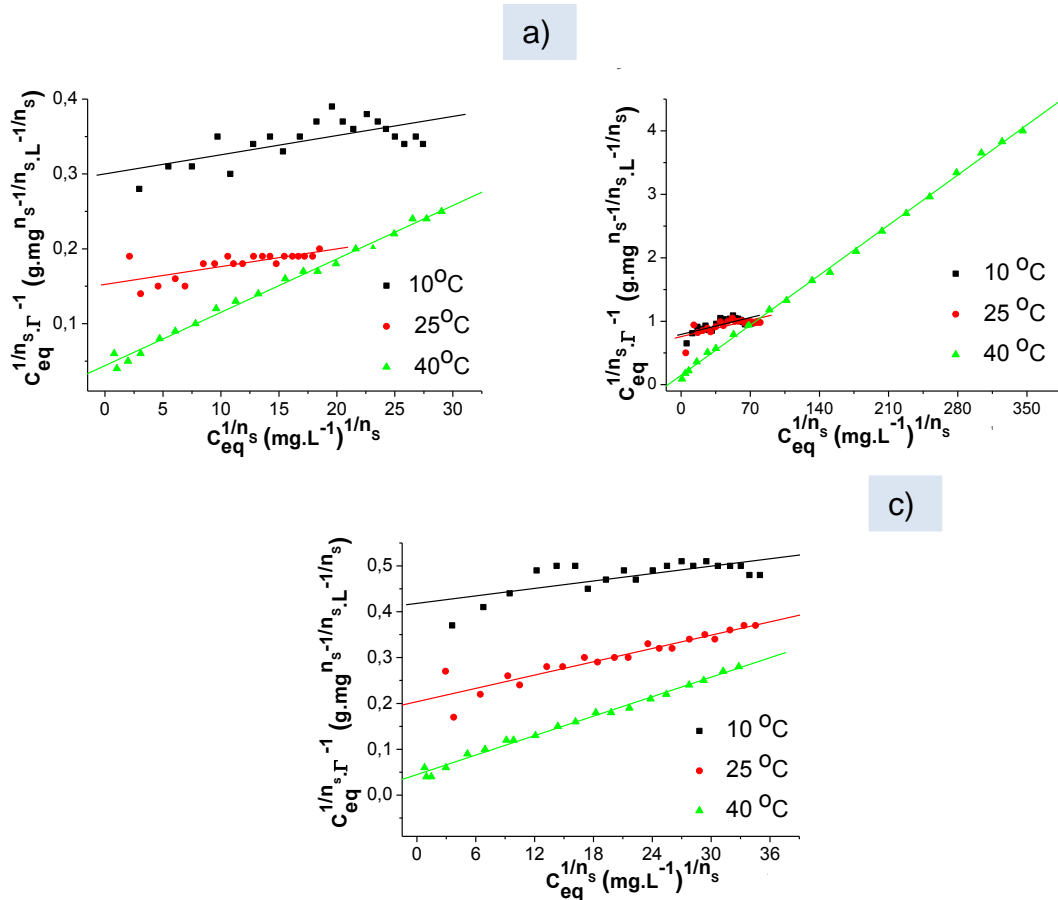


Figura 17 – Regressão linear do modelo de Sips em relação ao processo biossorbitivo do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* nas temperaturas de 10, 25 e 40°C em pH 2: (a) raiz, (b) caule e (c) folha

Um problema que tem dificultado a aplicação da equação de Sips para os dados experimentais obtidos no processo de adsorção dos sorbatos na superfície de bioadsorventes é o parâmetro de heterogeneidade do sistema adsorptivo ($1/n_s$). Alguns autores utilizam o fator de heterogeneidade ($1/n$) previsto pela equação de Freundlich, como exemplo, temos Guerra, Viana e Airolti [104] que utilizaram n de Freundlich para ajustar os dados experimentais da adsorção de tório (VI) sobre a superfície de argila amazônica modificada; Batzias e Sidiras [19] consideram o fator de heterogeneidade para Sips como de Freundlich, no entanto os valores de $1/n$ mostrados por eles para Sips diferem de Freundlich causando uma certa confusão na determinação deste parâmetro.

Ho e Wang [105] apresentam uma forma linearizada da equação de Sips, a qual eles denominam como uma equação pseudo-linear, esta facilita a obtenção do parâmetro de heterogeneidade, entretanto, para isotermas de suave curvatura, ou seja, que se aproximam de uma reta, o valor de heterogeneidade previsto pela

equação pseudo-linear não se adéqua ao sistema adsorvivo. O modelo pseudo-linear proposto por Ho e Wang é dado pela Equação 18.

$$\ln \frac{\Gamma}{\Gamma_m - \Gamma} = n_S \ln C_{eq} + \ln K_S \quad \text{Equação 18}$$

Onde Γ é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}), Γ_m representa a quantidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}) e n_S é o parâmetro de heterogeneidade do sistema adsorvivo.

Os mesmos valores de heterogeneidade utilizados por Sips para ilustrar as curvas de distribuição em seu trabalho foram utilizados neste trabalho. As curvas isotérmicas são mostradas na Figura 18 [106].

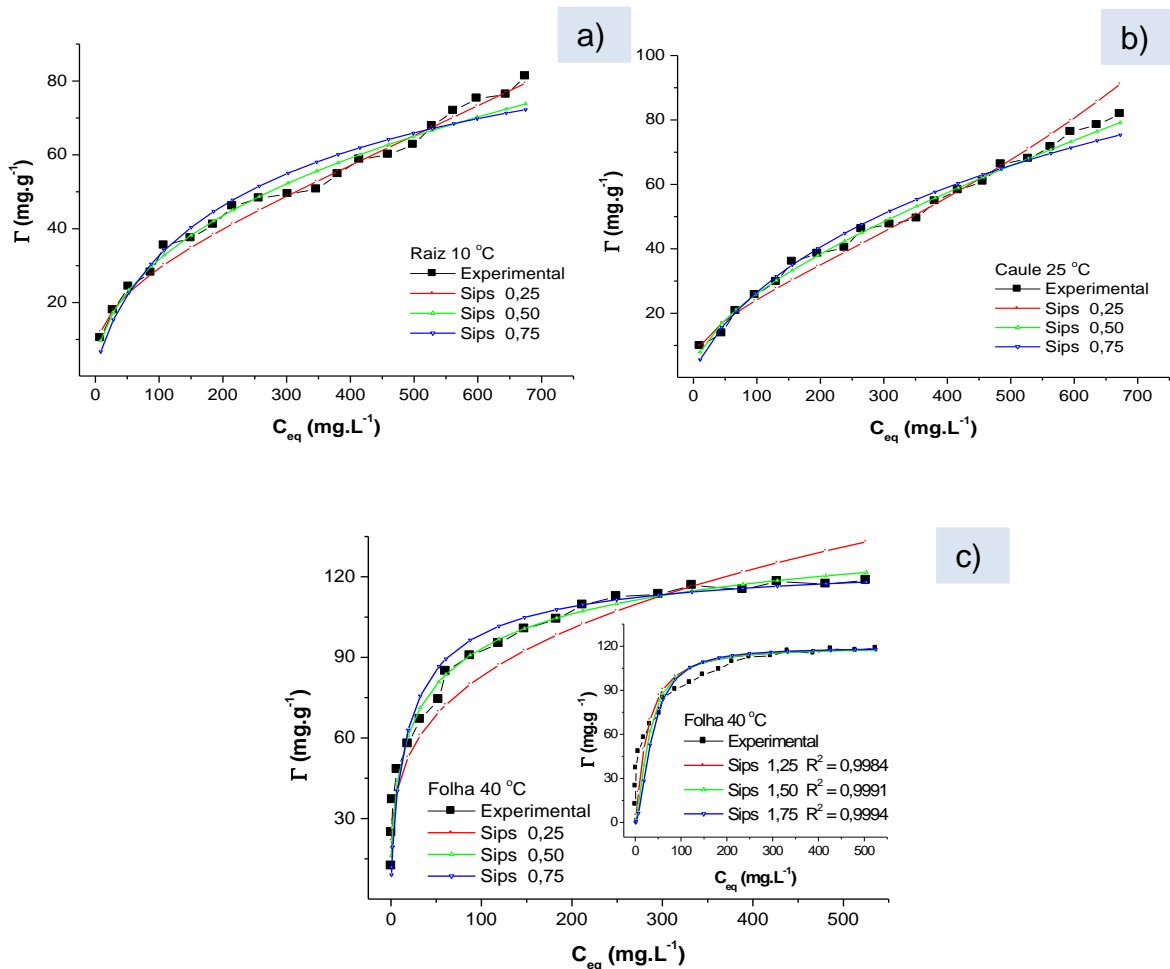


Figura 18 – Isotermas de Sips para a biossorção do corante turquesa remazol nas temperaturas: (a) 10°C raiz, (b) 25°C caule e (c) 40°C folha.

A Figura 18 evidencia claramente a existência de um valor de heterogeneidade que se ajusta bem aos dados experimentais, entretanto o valor da capacidade máxima adsorvida (Γ_m) é um parâmetro limitante da adequação do modelo de Langmuir-Freundlich (Sips). A primeira formulação proposta por Sips admitia que a quantidade adsorvida estivesse compreendida entre $-\infty$ e $+\infty$, após críticas em relação aos valores negativos que não ocorrem na prática, Sips reformulou a teoria que passou então a admitir quantidades adsorvidas compreendida entre 0 e $+\infty$ [41, 106]. Para não obter valores negativos nas quantidades máximas adsorvidas e manter a correlação linear significativa ($R > 70\%$), os valores de $1/n_S$ foram obtidos a partir do valor mínimo para o coeficiente de regressão linear, mostrado na Tabela 14 (pág. 77).

Aksu e Isoglu [94] consideram o modelo de Sips válido para $1/n_S$ maiores do que 1, os valores de R^2 melhoram com o aumento de $1/n_S$, o que indicaria um melhor ajuste, no entanto a figura 20c (interna) mostra o oposto, além de sair do intervalo proposto por Sips (0 e 1), os valores previstos não se adequam aos experimentais.

5.10.4 Multicamadas

O ajuste polinomial para modelo de multicamada se encontra ilustrado na Figura 19. Nota-se claramente que o gráfico experimental do modelo de multicamada é igual ao de Langmuir, no entanto apresenta um melhor ajuste para todas as temperaturas, evidenciado pelos melhores valores de R^2 mostrados na Tabela 14 (pág. 77).

Hameed e El-Khaiary [42] mostraram que adsorção do azul de metileno sobre a superfície da casca de semente de abóbora ocorreu em multicamada. El-Khaiary [70] com um trabalho mais estatístico contesta o modelo de multicamadas para a adsorção do azul de metileno sobre a superfície de *Eichhornia crassipes* tratada com solução de ácido nítrico e também com reação de sulfonação. Ele observou que a segunda constante (K_2) era muito pequena, o que indica a não formação da segunda camada.

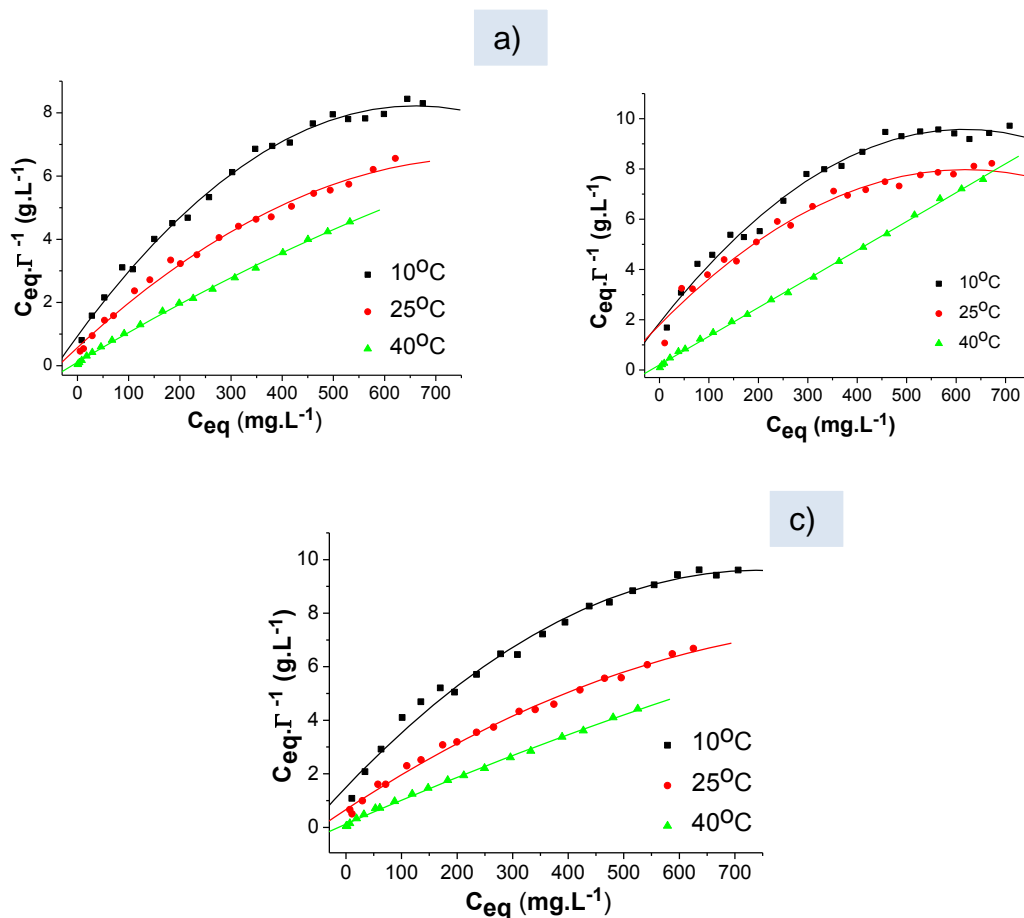


Figura 19 – Regressão polinomial do modelo de multicamadas em relação ao processo biossorbitivo do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C em pH 2: (a) raiz, (b) caule e (c) folha.

5.10.5 Comparação entre os modelos de isotermas de adsorção

Os parâmetros obtidos pelas regressões lineares e polinomiais presentes nas Tabelas 13 e 14 foram aplicados nas respectivas equações não linearizadas. Para uma melhor comparação entre os modelos utilizados neste trabalho, um novo coeficiente de determinação (r^2) foi calculado a partir dos dados experimentais, seguido do teste qui-quadrado (χ^2). As expressões matemáticas para estes dois parâmetros são mostradas nas equações 19 e 20 [105, 107].

$$r^2 (\%) = 100 \times \frac{\sum(\Gamma_T - \Gamma_{ME})^2}{\sum(\Gamma_T - \Gamma_{ME})^2 + \sum(\Gamma_T - \Gamma_E)^2} \tag{Equação 19}$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(\Gamma_E - \Gamma_T)^2}{\Gamma_T} \tag{Equação 20}$$

Onde Γ_E é quantidade adsorvida experimentalmente, Γ_T é quantidade teórica predita pelos modelos, Γ_{ME} é a média dos valores experimentais. Quanto mais próximos forem os valores previstos pelos modelos para os dados experimentais, menores serão os valores preditos pelo teste qui-quadrado, significando melhor ajuste.

Observando-se os dois parâmetros (r^2 e χ^2) para as equações não linearizadas notamos que o modelo de Freundlich continua bem ajustado a biossorção do corante turquesa remazol nas temperaturas de 10 e 25°C, todavia o modelo de Langmuir já não se ajusta mais a temperatura de 40°C, exceto o caule como mostrado na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros referentes às regressões lineares e equações não linearizadas dos modelos de dois parâmetros

Bioadsorvente	T (°C)	Freundlich				
		K_F (mg.g ⁻¹)	n	R ²	r^2 (%)	χ^2
Raiz	10	3,94	2,21	0,9917	97,99	2,43
	25	6,98	2,44	0,9846	99,25	2,43
	40	22,73	3,55	0,9383	95,42	19,23
Caule	10	1,81	1,82	0,9875	97,13	3,28
	25	2,18	1,83	0,9784	98,00	3,49
	40	16,80	3,59	0,9168	88,80	23,73
Folha	10	2,98	2,09	0,9930	98,88	1,38
	25	6,51	2,37	0,9680	98,71	4,41
	40	3,57	23,66	0,9332	95,42	19,23
Bioadsorvente	T (°C)	Langmuir				
		$K_L \cdot 10^3$ (L.mg ⁻¹)	Γ_m (mg.g ⁻¹)	R ²	r^2 (%)	χ^2
Raiz	10	5,30	91,74	0,9267	93,70	14,66
	25	9,20	105,26	0,9665	94,80	20,33
	40	49,60	117,65	0,9969	94,09	51,87
Caule	10	3,02	94,34	0,8775	94,03	10,32
	25	3,08	109,89	0,8894	95,92	10,19
	40	56,90	87,92	0,9992	98,00	7,62
Folha	10	4,32	87,72	0,9356	95,72	10,26
	25	9,56	104,17	0,9803	96,27	14,80
	40	49,10	121,95	0,9970	94,09	51,87

De acordo com a Tabela 14 o modelo de Sips adequou-se a todos os dados experimentais em todas as temperaturas (ver os parâmetros r^2 e χ^2).

Tabela 14 – Parâmetros referentes às regressões lineares e equações não linearizadas dos modelos de três parâmetros

Bioadsorvente	T (°C)	Sips					
		$K_S \cdot 10^3$ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n_S}	n_S	Γ_m (mg.g ⁻¹)	R ²	r ² (%)	χ^2
Raiz	10	8,69	1,97	384,62	0,5005	97,48	3,02
	25	14,19	2,20	454,54	0,5001	99,18	2,32
	40	152,17	1,86	142,86	0,9946	98,41	8,25
Caule	10	4,65	1,54	270,27	0,5003	96,59	4,19
	25	4,90	1,48	270,27	0,5001	98,01	4,20
	40	77,82	1,11	88,50	0,9990	98,50	4,53
Folha	10	6,48	1,84	370,37	0,5001	98,73	1,78
	25	24,13	1,82	204,08	0,8583	99,23	2,98
	40	150,86	1,79	142,86	0,9900	98,41	8,25
Bioadsorvente	T (°C)	Multicamadas					
		$K_1 \cdot 10^2$ (L.mg ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^4$ (L.mg ⁻¹)	Γ_m (mg.g ⁻¹)	R ²	r ² (%)	χ^2
Raiz	10	2,49	7,15	42,60	0,9883	98,96	2,23
	25	2,71	5,97	63,71	0,9850	98,36	5,26
	40	8,97	2,68	102,45	0,9976	94,92	40,02
Caule	10	1,48	7,32	35,94	0,9691	98,20	2,81
	25	1,25	7,15	44,50	0,9511	98,50	4,43
	40	5,57	0,00	88,02	0,9984	98,06	7,71
Folha	10	1,58	6,21	42,24	0,9772	98,68	3,30
	25	2,16	4,75	69,85	0,9881	98,28	5,91
	40	7,45	2,06	109,37	0,9960	94,92	40,02

O modelo de multicamadas ajustou-se bem aos dados experimentais em todas as temperaturas para todos os adsorventes, exceto para a raiz e folha a 40 °C. Observou que para o caule a 40 °C, o modelo de multicamadas foi reduzido ao de Langmuir, entretanto para este caso surge um problema: Como o processo de fisiossorção nas temperaturas inferiores se reduz a um quimiossorção sendo que a quantidade adsorvida aumenta com o aumento na temperatura? Essa dificuldade na interpretação comparativa dos parâmetros previsto por vários modelos isotérmicos foi notada por El-Khaiary [70], o qual mostra em seus resultados a complicação de

interpretação física dos parâmetros previstos nos modelos testados aplicando-se três procedimentos estatísticos.

As Figuras 20, 21 e 22 ilustram a comparação dos valores previstos pelos modelos isotérmicos em relação ao processo de bioadsorção do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* para as temperaturas estudadas.

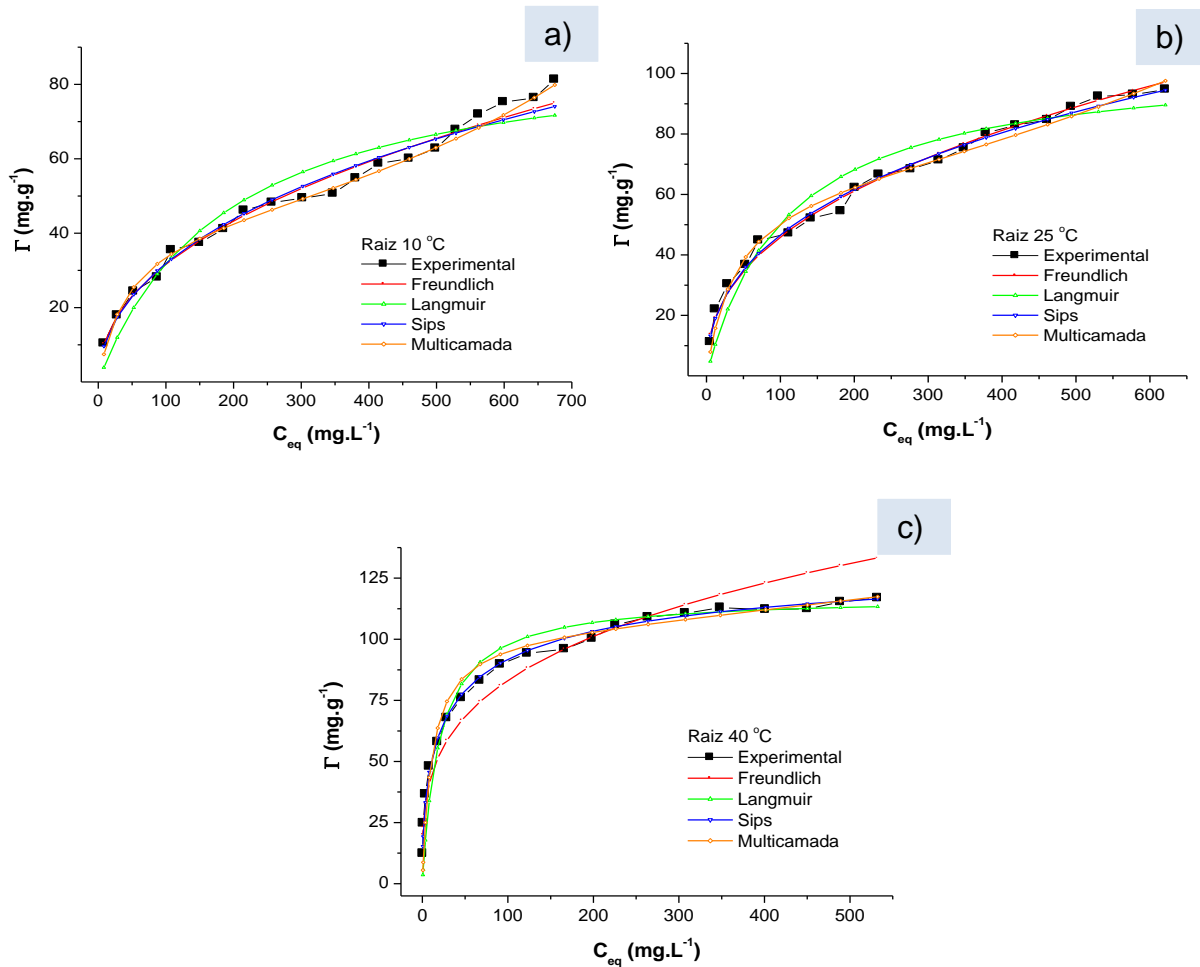


Figura 20 – Comparação dos modelos isotérmicos em relação à bioadsorção do turquesa remazol para a raiz nas temperaturas de (a) 10, (b) 25 e (c) 40°C.

Observando-se os perfis das curvaturas simuladas pelos modelos isotérmicos nas Figuras 20, 21 e 22, fica evidente que o modelo proposto por Sips é o melhor para o ajuste total dos sistemas estudados, fato corroborado pelo coeficiente de determinação (r^2) e teste qui-quadrado (χ^2), Tabela 14 . Outro fato que qualificou Sips como o melhor modelo foi prever que os bioadsorventes mantêm as características de materiais heterogêneos, mesmo com uma possível distribuição

homogênea das energias que envolvem os sítios de ligação dos bioadsorventes com o aumento de temperatura.

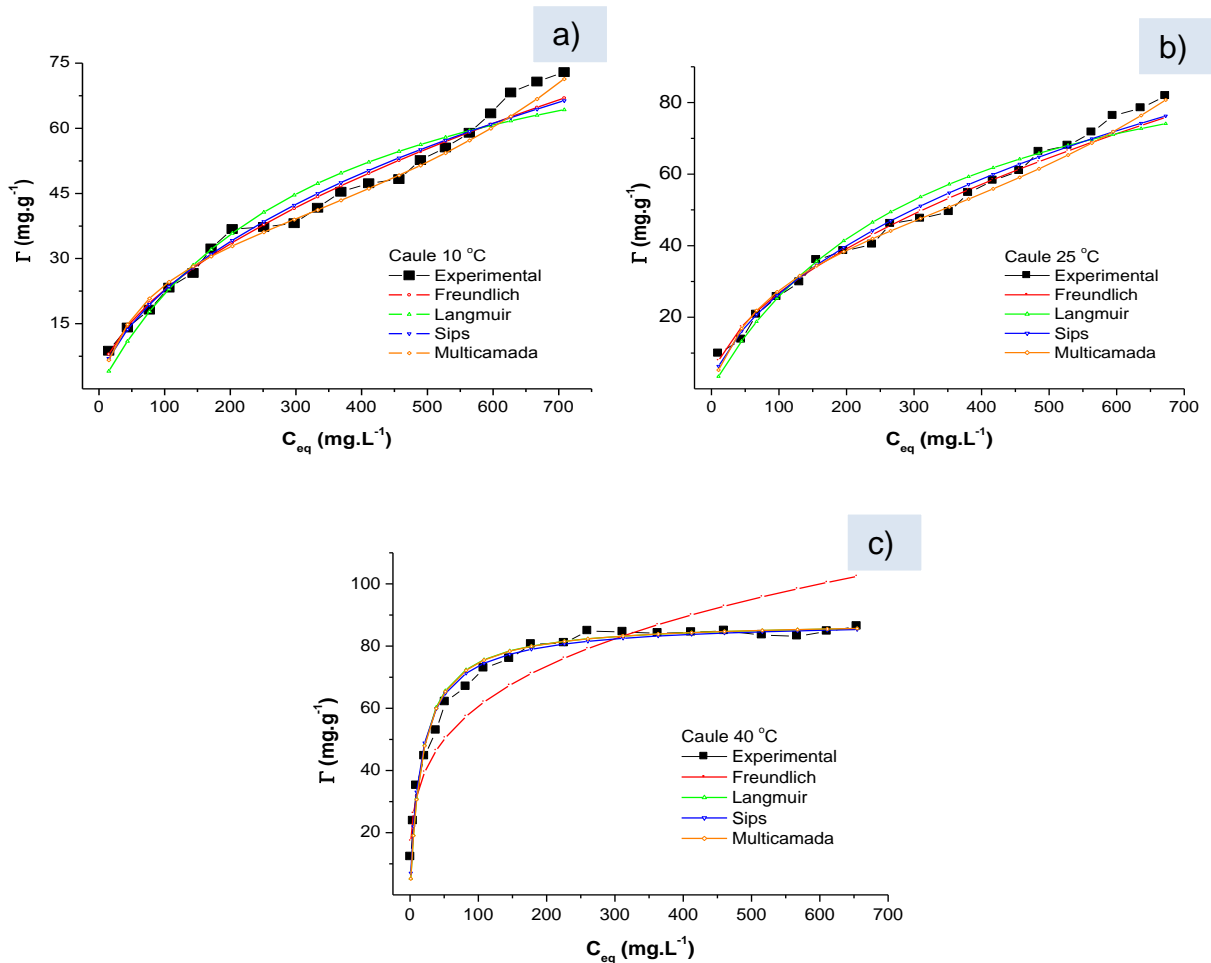


Figura 21 – Comparação dos modelos isotérmicos em relação à biossorção do turquesa remazol para o caule nas temperaturas de (a) 10, (b) 25 e (c) 40°C.

Como já mencionado anteriormente, o modelo Sips engloba tanto o modelo Langmuir como o de Freundlich, isto proporciona ao modelo de Sips uma maior abrangência no ajuste de dados experimentais que envolva adsorção.

A Tabela 15 ilustra uma comparação com dados reportados na literatura para este corante adsorvido em diferentes matrizes. A quantidade máxima removida do corante turquesa remazol pela raiz, caule e folha de *Eichhornia crassipes* tratada com ácido nítrico (referente a este trabalho) foram 117, 86 e 119 mg.g^{-1} respectivamente. Chaves [95] obteve uma maior eficiência na remoção deste corante utilizando quitosana não modificada, quitosana modificada com pirocatecol e quitosana modificada com óleo de girassol sendo removido respectivamente, 245, 245 e 250 mg.g^{-1} aproximadamente.

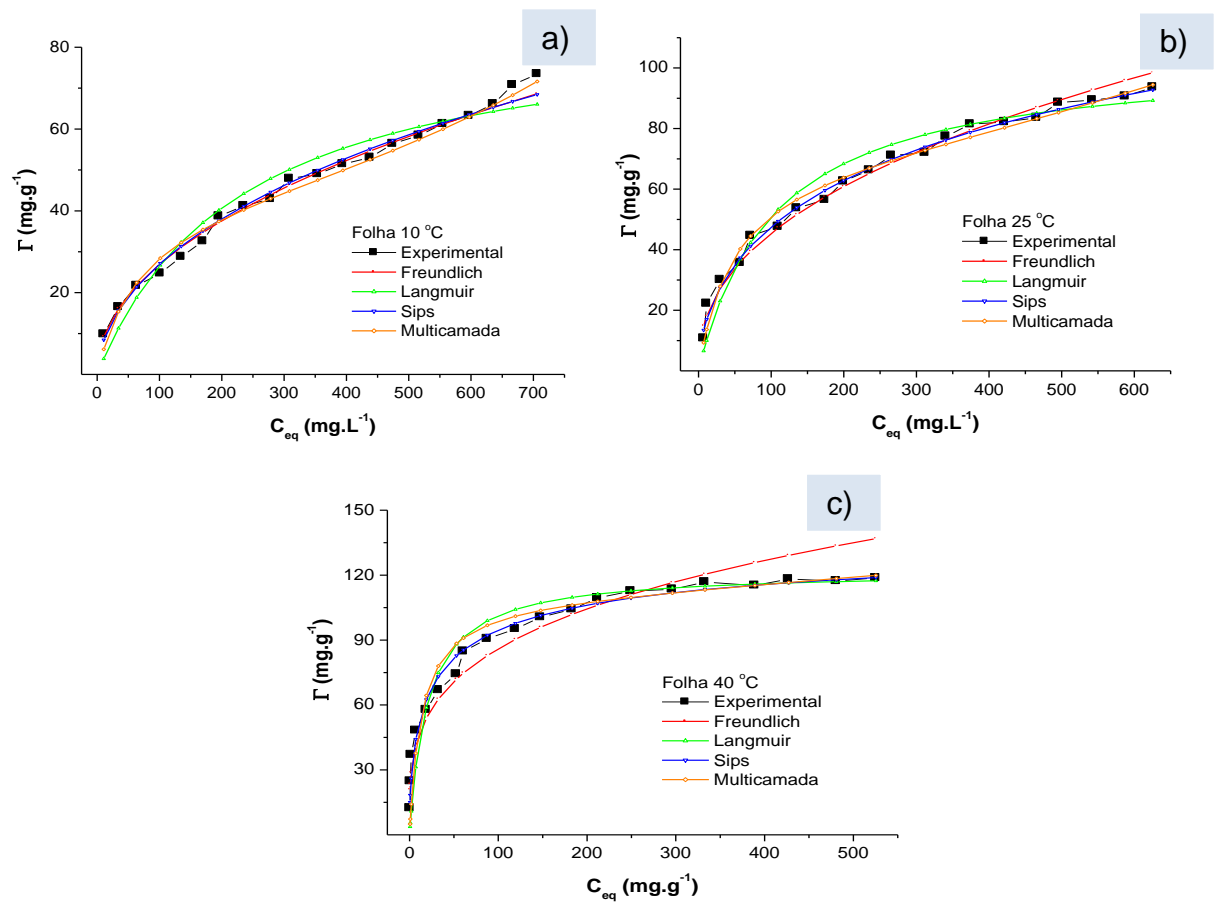


Figura 22 – Comparação dos modelos isotérmicos em relação à biossorção do turquesa remazol para a folha nas temperaturas de (a) 10, (b) 25 e (c) 40°C.

Tabela 15 – Comparação das máximas quantidades adsorvidas reportados na literatura em relação à adsorção do turquesa remazol em diferentes adsorventes

Adsorvente	Características dos sistemas adsorvivo				
	T (°C)	$\Gamma_{\text{Experimental}}$ (mg.g ⁻¹)	Modelo ajustado	R ²	Ref.
Quitosana	28	245	Langmuir	0,9958	[95]
Qt-P	28	245	Langmuir	0,9958	[95]
Qt-G	28	250	Langmuir	0,9903	[95]
MCV	25	14	Langmuir	0,9920	[108]
MCVL	50	61	Langmuir	0,9958	[85]
RATAN	40	117	Sips	0,9946	Este trabalho
CATAN	40	86	Sips	0,9990	Este trabalho
FATAN	40	119	Sips	0,9900	Este trabalho

Qt-P = Quitosana modificada com pirocatecol; Qt-G = Quitosana modificada com óleo de girassol; MCVL = Mesocarpo de coco verde lavado; MCV = Mesocarpo de coco verde; RATAN = Raiz do aguapé tratado com ácido nítrico; CATAN = Caule do aguapé tratado com ácido nítrico; FATAN = Folha do aguapé tratado com ácido nítrico

No entanto, ressalta-se que para uma possível aplicação em escala industrial, a capacidade de remoção não é o fator único decisivo, sendo que outros fatores tais como disponibilidade da matéria prima e custo de produção consistem em fatores importantes para uma aplicação em larga escala. Neste caso, a viabilidade de aplicação será função da relação custo/benefício, portanto, os bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* são uma alternativa bastante viável.

5.11 Estudo termodinâmico

O processo de adsorção do corante turquesa remazol sobre os bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* também foi estudado em relação aos parâmetros termodinâmicos: Entalpia (ΔH_{ads}), entropia (ΔS_{ads}) e energia livre de adsorção (ΔG_{ads}), determinados a partir das Equações 21, 22 e 23, como sugerido por Cestari e colaboradores [109]. As constantes de equilíbrio foram calculadas segundo a Equação 24, sendo K_{eq} a constante média para cada isoterma de acordo com literatura [110].

$$\frac{\partial(\ln K_{eq})}{\partial(T^{-1})} = - \frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad \text{Equação 21}$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad \text{Equação 22}$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{Equação 23}$$

$$K_{eq} = \frac{\Gamma}{\Gamma_m - \Gamma} \frac{1}{C_{eq}} \quad \text{Equação 24}$$

Onde Γ é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}), Γ_m representa a quantidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}), T é a temperatura do sistema adsorvativo (K), K_{eq} e R são as constantes de equilíbrio e dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) respectivamente.

Os parâmetros termodinâmicos tais como a entalpia e a entropia de adsorção são determinados indiretamente através da equação de Van't Hoff (gráfico do logaritmo natural das constantes de equilíbrio em cada temperatura ($\ln K_{eq}$) em

função do inverso da temperatura termodinâmica). Geralmente os gráficos que determinam a equação de Van't Hoff são lineares, cujos coeficientes angular e linear determinam a entalpia (ΔH_{ads}) e a entropia de adsorção (ΔS_{ads}) respectivamente. Contudo, em alguns casos os gráficos para equação de Van't Hoff são curvas que se adequam melhor a uma equação polinomial de segunda ordem [83], mostrada na Equação 25.

$$\ln K_{eq} = A + B.T^{-1} + C.(T^{-1})^2 \quad \text{Equação 25}$$

$$\frac{\partial(\ln K_{eq})}{\partial(T^{-1})} = B + 2C.T^{-1} \quad \text{Equação 26}$$

Onde A , B e C são os coeficientes da regressão polinomial de segunda ordem. A derivada parcial da Equação 21 determina a entalpia de adsorção, enquanto que a entropia é determinada pela Equação 22. O comportamento polinomial da equação de Van't Hoff para a biossorção do turquesa remazol sobre a superfície das biomassas do aguapé é ilustrado na Figura 23.

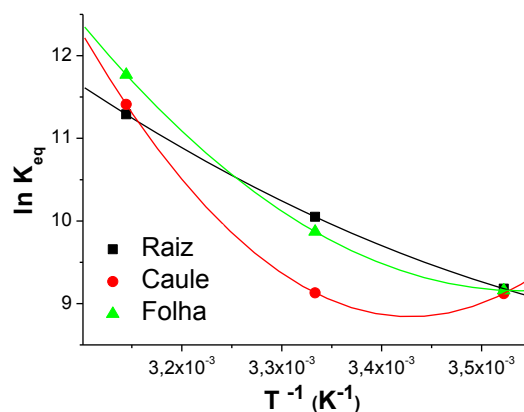


Figura 23 – Regressão polinomial da equação de Van't Hoff para biossorção do corante turquesa remazol nas temperaturas de 10, 25 e 40°C em pH 2 para as biomassas do aguapé.

Os valores termodinâmicos calculados se encontram listados na Tabela 16. A Figura 24 ilustra o comportamento da entalpia (a), da entropia (b) e da energia de livre de adsorção (c) em função da temperatura termodinâmica.

Os valores obtidos para a entalpia de adsorção do corante turquesa sobre a superfície dos bioadsorventes denotam que a endotermicidade aumenta com o aumento da temperatura, portanto, os resultados caracterizam processos

endotérmicos na biossorção do corante. A Figura 24a ilustra a variação da entalpia durante o processo de adsorção do turquesa remazol.

Messina e Schulz [111] consideram que os valores de entalpia dependem das interações físicas e químicas envolvendo atrações eletrostáticas, interações não polares, água de coordenação, pontes de hidrogênio e reações de troca iônica entre as moléculas do corante e estrutura dos adsorventes. Alkan e colaboradores [112] pressupõe que uma variação de entalpia entre 40 a 120 kJ.mol⁻¹ caracteriza o processo como quimiossorbitivo, enquanto Liu e Liu [113] consideram a variação entre 80 e 200 kJ.mol⁻¹. Entretanto Zhou e colaboradores [114] comentam que essa faixa não seja totalmente segura para caracterizar o tipo de adsorção.

A magnitude da energia livre de adsorção pode indicar o tipo de adsorção. Para Bekci, Seki e Cavas [115] a faixa de energia entre 0 e 20 kJ.mol⁻¹ é característico do processo de fisissorção enquanto que a variação entre 80 e 400 kJ.mol⁻¹ corresponde a quimiossorção. Com base nas faixas para a entalpia e energia livre de adsorção determinadas neste trabalho podemos inferir que o processo de biossorção do corante turquesa remazol na superfície dos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* é tanto fisiossorbitivo como quimiossorbitivo.

Os valores presentes na Tabela 15 para a entropia de adsorção do corante são quase todos positivos e aumenta com o aumento de temperatura, evidenciando uma maior desordem no sistema adsortivo. A Figura 24b ilustra o aumento na desordem biossorbitiva do corante. A entropia de adsorção analisa a desorganização na interface do adsorvato/adsorvente sendo que o aumento na desordem do sistema adsortivo pode ser atribuído ao fato de que moléculas do corante ao serem adsorvidas liberam várias moléculas de água que participavam da esfera de solvatação, ou estavam adsorvidas nos sítios ativos dos bioadsorventes, ou seja, quanto maior a liberação destas moléculas, mais elevada será a desordem do sistema biossorbitivo [116].

Todos os valores de energia livre de adsorção são negativos e diminui com o aumento da temperatura (Figura 24c), indicando à espontaneidade na biossorbitividade do corante, assim sendo, a biossorção na superfície dos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* é espontânea. Nota-se claramente que a entropia se comparada à entalpia de adsorção, é a força motriz no processo de biossorção do turquesa remazol pelos bioadsorventes.

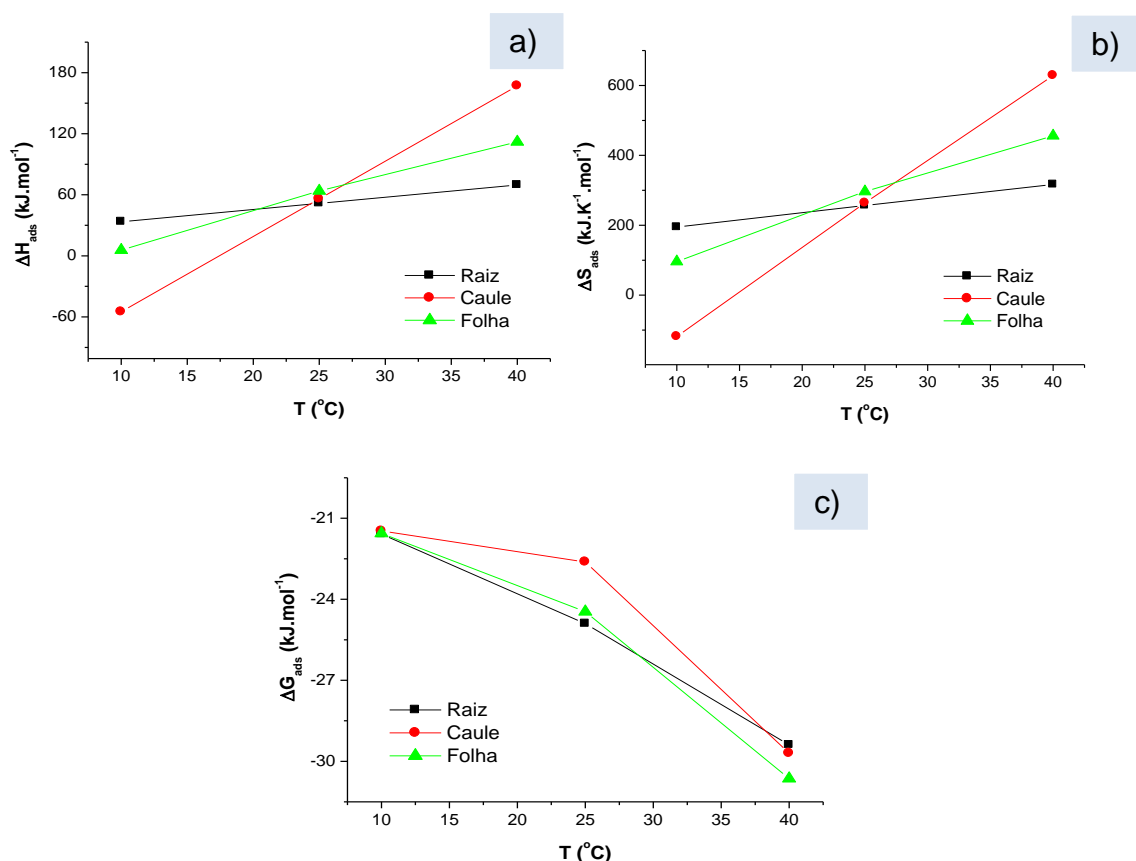


Figura 24 – Influência da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da bioissorção do corante turquesa remazol. (a) Entalpia, (b) Entropia e (c) Energia livre de adsorção

Tabela 16 – Parâmetros termodinâmicos em relação à bioissorção do turquesa remazol em diferentes adsorventes

Bioadsorvente	Corante turquesa remazol				
	Temperatura (K)	$K_{eq} \cdot 10^{-4}$	$\Delta H_{ads.}$ (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
Raiz	283	1,61	37,44	212,83	-22,79
	298	4,69	67,27	315,16	-26,65
	313	25,20	97,11	413,66	-32,36
Caule	283	1,45	-25,34	-9,88	-22,54
	298	2,05	59,51	282,24	-24,60
	313	16,50	144,36	561,10	-31,26
Folha	283	1,52	20,57	152,74	-22,66
	298	4,02	74,47	338,04	-26,26
	313	32,00	128,36	515,48	-32,98

5.12 Dessorção do corante

A dessorção do corante turquesa remazol consiste na recuperação desta espécie quando adsorvida nos bioadsorventes através do equilíbrio de protonação ácido-base. Uma vez que o corante é adsorvido em meio ácido, a mudança deste para um meio alcalino pode propiciar a recuperação do referido adsorvato e também dos bioadsorventes. As concentrações finais foram calculadas utilizando como parâmetros as curvas analíticas em pH 8,0 e 11,0 ilustradas na Figura 25. As absorvidades molares do corante em ambos os pH's são mostradas na Tabela 17.

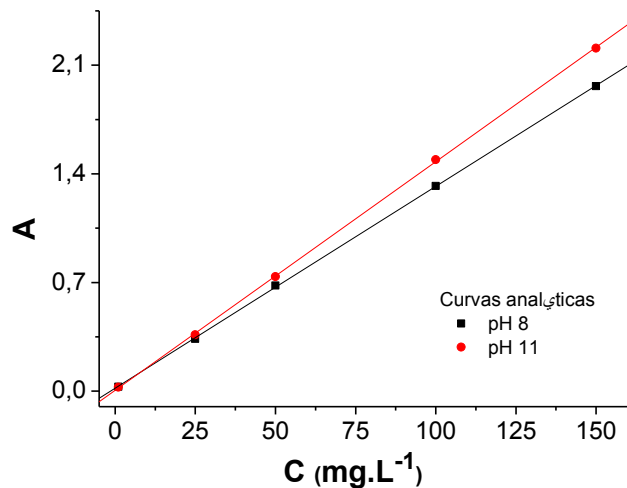


Figura 25 – Curvas analíticas do corante turquesa remazol em meio alcalino, pH 8,0 e 11,0.

Tabela 17 – Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão para a curva analítica do turquesa remazol (625 nm) em função do pH.

pH (meio básico)	Absorvidade (a; L.mg ⁻¹ .cm ⁻¹)	Equação da reta	R ²
8,0	0,0130	Y = 0,0187 + 0,0130.X	0,9999
11,0	0,0147	Y = 0,0046 + 0,0147.X	0,9999

Para efeitos de cálculos, considera-se que as quantidades adsorvidas na superfície dos bioadsorventes utilizados nas análises de dessorção foram as quantidades máxima adsorvidas nas isotermas a 25°C sendo 95, 82 e 94 mg.g⁻¹ respectivamente para raiz, caule e folha (ver Tabela 12).

Os valores dos percentuais de dessorção do corante turquesa remazol em pH 8,0 foram desprezíveis (inferiores a 2%), enquanto a dessorção em pH 11,0 obtiveram-se 19, 12 e 18% para a raiz, caule e folha respectivamente. Observando os percentuais em pH 8 podemos admitir uma interação quimiossortiva entre o sorbato/bioadsorventes, indicando que apenas a mudança do meio ácido para o básico não seja suficiente para a dessorção do corante, neste caso há a necessidade de se estudar solventes ou soluções extratoras na recuperação de sorbatos e adsorventes. Garcia-Reyes e colaboradores [117] observaram que o aumento na basicidade do meio degradou os bioadsorventes, impossibilitando a reutilização dos mesmos.

A partir da metodologia utilizada para recuperar o corante turquesa remazol adsorvido nos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes*, não ocorreu dessorção do adsorbato. Em geral, isto evidencia uma interação forte entre o adsorbato/adsorbente tal que a mudança do meio ácido para alcalino é energeticamente insuficiente para quebrar tal interação.



6 CONCLUSÃO

A análise dos resultados experimentais da bioadsorção do corante turquesa remazol pelos bioadsorventes de *Eichhornia crassipes* tratado com HNO_3 permite inferir que estes adsorventes podem ser aplicados na recuperação de efluentes produzidos pela indústria têxtil, isto em função de sua estabilidade química e capacidade de remoção do corante em estudo. Outra vantagem na aplicação deste material consiste em amenizar os problemas ambientais provocados por seu crescimento desordenado.

A análise do pHzpc dos bioadsorventes in natura e tratado com ácido evidenciam modificação química na superfície dos materiais estudados. Verificou-se que o processo adsorptivo é fortemente influenciado pelo pH do meio sendo que a eficiência de adsorção aumenta com a diminuição do pH do meio. Estudos cinéticos revelaram que os processos de adsorção são dependentes da concentração dos bioadsorventes e do adsorbato.

Os estudos de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas denotaram que a eficiência de remoção aumenta com o aumento da temperatura segundo a ordem dada: “folha \approx raiz $>$ caule”. O modelo isotérmico de Sips foi o que melhor explicou os resultados experimentais em todas as temperaturas.

Estudos termodinâmicos revelaram que o sistema é energeticamente favorável com absorção de calor e aumento de desordem. O estudo de dessorção realizado mostrou a impossibilidade de recuperação do corante por equilíbrio de protonação.



REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- 1 – GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313 – 2342, 2009.
- 2 – GARG, V. K.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis Cinerária*. **Dyes and Pigments**, v. 62, p. 1-10, 2004.
- 3 – ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.
- 4 – LIMA, R. O. A. et al. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research**, v. 626, p. 53 – 60, 2007.
- 5 – OSUGI, M. E. et al. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. B 137, p. 871 – 877, 2006.
- 6 – BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477 – 482, 2002.
- 7 – AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 543 – 550, 2009.
- 8 – AQUINO, J. M. et al. Electrochemical degradation of the reactive red 141 dye on a β -PbO₂ anode assessed by the response surface methodology. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 324 – 330, 2010.
- 9 – FAN, L. et al. Electrochemical degradation of aqueous solution of amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 440 – 446, 2008.
- 10 – SUDARJANTO, G.; KELLER-LEHMANN, B.; KERLLER, J. Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 160 – 168, 2006.

11 – PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, p. 766 – 772, 2005.

12 – LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Kinetic studies of reactive azo dye decolorization in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors. **Biotechnology Letter**, v. 28, p. 733 – 739, 2006.

13 – HOSSEINI, S. D.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Decomposition and decoloration of synthetic dyes using hot/liquid (subcritical) water. **Water Research**, v. 44, p. 1900 – 1908, 2010.

14 – ARAMI, M. et al. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 171 – 179, 2006.

15 – DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433 – 437, 2005.

16 – ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C. de; **Carvão ativado do mesocarpo e epicarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante remazol Black B**. Recife: UFPE, 2002. 88 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 2002.

17 – NIGAM, P. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247–255, 2001.

18 – DEMIR, H. et al. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrical* fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 389 – 394, 2008.

19 – BATZIAS, F. A.; SIDIRAS, D. K. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 668 – 679, 2007.

20 – PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3162 – 3165, 2008.

- 21 – VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272 – 1278, 2009.
- 22 – ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2792 – 2799, 2007.
- 23 – KUMAR, S. P. et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, p. 52 – 60, 2010.
- 24 – DÁVILA-JIMÉNEZ, M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6199 – 6206, 2009.
- 25 – GONG, R. et al. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 64, p. 187 – 192, 2005.
- 26 – DOĞAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 172 – 181, 2009.
- 27 – OSMA, J. F. et al. Sunflower seed shells: a novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye reactive black 5 from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 900 – 905, 2007.
- 28 – HAMEED, B. H. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 344 – 350, 2009.
- 29 – EL-KHAIARY, M. I. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, 28 – 36, 2007.
- 30 – TARAWOU, T.; HORSFALL Jr.; VICENTE, J. C. Adsorption of methyl red by water-hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biomass. **Chemistry and Biodiversity**, v. 4, p. 2236 – 2245, 2007.

31 – TIWARI, S.; DIXIT, S.; VERMA, N. An effective means of biofiltration of heavy metal contaminated water bodies using aquatic weed *Eichhornia crassipes*, **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 129, p. 253 – 256, 2007.

32 – ZHENG, J. C. et al. Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 780 – 785, 2009.

33 – ZHOU, W. et al. The structure characterization of cellulose xanthogenate derived from the straw of *Eichhornia crassipes*. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5366 – 5369, 2009.

34 – OSUGI, M. E.; CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. V. B. Determination of the phthalocyanine textile dye, reactive turquoise blue, by electrochemical techniques. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 660-665, 2003.

35 – ATKINS, P. W. **Físico-química**. v. 3 6 ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999.

36 – HO, Y. S.; GHIANG, C. C. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. **Adsorption**, v. 7, p. 139 – 147, 2001.

37 – WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetic of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31 – 59, 1963.

38 – DIZGE, N. et al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 737 – 746, 2008.

39 – LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.

40 – FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 470, 1906.

41 – SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490 – 495, 1948.

42 – HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 601 – 609, 2008.

43 – HASAN, S. R.; RANJAN, D.; TALAT, M. Water hyacinth biomass (WHB) for the biosorption of hexavalent chromium: Optimization of process parameters. **Bioresources**, v. 5, p. 563 – 575, 2010.

44 – SARASWAT, S.; RAI, J. P. N. Heavy metal adsorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* dead biomass. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, p. 203 – 206, 2010.

45 – MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 859 – 864, 2010.

46 – GONÇALVES JUNIOR, A. C.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca do aguapé (*Eichhornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, v. 31, p. 103 – 108, 2009.

47 – TAN, L. et al. Preferring cellulose of *Eichhornia crassipes* to prepare xanthogenate to other plant materials and its adsorption properties on copper. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4460 – 4466, 2008.

48 – ELANGO VAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 100 – 112, 2008.

49 – VERMA, V. K.; TEWARI, S.; RAI, J. P. N. Ion exchange during heavy metal biosorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1932 – 1938, 2008.

50 – GUDE, S. M.; DAS, S. N. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by chemically treated water hyacinth *eichhornia crassipes*. **Indian journal of chemical technology**, v. 15, p. 12 – 18, 2008.

51 – MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Modelling the kinetics and equilibrium properties of cadmium biosorption by river green alga and water hyacinth weed. **Toxicological and environmental chemistry**, v. 89, p. 297 – 305, 2007.

52 – MAHAMADI, C.; ZARANYIKA, M. F. Adsorption of cadmium from aqueous solution by acid-treated water hyacinth weed *Eichhornia crassipes*, in the presence of K, Ca and Mg: Role of non-spectroscopic interferences during ICP-AES determination. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 6, p. 2034 – 2044, 2007.

53 – MOHANTY, K. et al. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, p. 71 – 77, 2006.

54 – SHAWKY, S.; GELEEL, M. A.; ALY, A. Sorption of uranium by non-living water hyacinth roots. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 265, p. 81 – 84, 2005.

55 – KADIRVELU, K. et al. Separation of mercury(II) from aqueous solution by adsorption onto an activated carbon prepared from *Eichhornia crassipes*. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, p. 207 – 222, 2004.

56 – SHEKINAH, P. et al. Adsorption of lead(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from *Eichhornia*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 458 – 464, 2002.

57 – BHAINSA, K. C.; D'SOUZA, S. F. Uranium (VI) biosorption by dried roots of *Eichhornia crassipes* (water hyacinth). **Journal of environmental science and health, part A**, v. 36, p. 1621 – 1631, 2001.

58 – WANG, G. X.; FUERSTENAN, M. C.; SMITH, R. W. Removal of metal ions by nonliving water hyacinth roots. **Minerals and metallurgical processing**, v. 16, p. 41 – 47, 1999.

59 – AGUNBIADE, F. O.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Phytoremediation potential of *Eichhornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4521 – 4526, 2009.

60 – MISHRA, V. K.; TRIPATHI, B. D. Accumulation of chromium and zinc from aqueous solutions using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1059 – 1063, 2009.

61 – HADAD, H. R. et al. Nickel and phosphorous sorption efficiencies, tissue accumulation kinetics and morphological effects on *Eichhornia crassipes*. **Ecotoxicology**, v. 18, p. 504 – 513, 2009.

- 62 – GONÇALVES JUNIOR, A. C. et al. Remoção de metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo em biofertilizante suíno utilizando macrófita aquática (*Eichhornia crassipes*) como bioindicador. **Acta Scientiarum Technology**, v. 30, p. 9 – 14, 2008.
- 63 – ALVARADO, S. et al. Arsenic removal from waters by bioremediation with the aquatic plants water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and lesser duckweed (*Lemna minor*). **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8436 – 8440, 2008.
- 64 – FOX, L. J. et al. Nitrogen phytoremediation by water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms). **Water Air Soil Pollut**, v. 194, p. 199 – 207, 2008.
- 65 – ODJEGBA, V. J.; FASIDI, I. O. Phytoremediation of heavy metals by *Eichhornia crassipes*. **Environmentalist**, v. 27, p. 349 – 355, 2007.
- 66 – EBEL, M.; EVANGELOU, M. W. H.; SCHAEFFER, A. Cyanide phytoremediation by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Chemosphere**, v. 66, p. 816 – 823, 2007.
- 67 – HASAN, S. H.; TALAT, M. e RAI, S.; Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Bioresource Technology**, 98, 918 – 928, 2007.
- 68 – XIA, H.; MA, X. Phytoremediation of ethion by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) from water. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1050 – 1054, 2006.
- 69 – EL-KHAIARY, M. I. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by chemically treated water hyacinth. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 91, p. 1079 – 1094, 2009.
- 70 – EL-KHAIARY, M. I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 73 – 87, 2008.
- 71 – RENGANATHAN, S. et al. Kinetic studies on sorption of basic dye using *Eichhornia crassipes*. **Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 50, p. 249 – 254, 2008.
- 72 – KARIM, M. M.; DAS, A. K.; LEE, S. H. Treatment of colored effluent of textiles industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons. **Analytica Chimica Acta**, v. 576, p. 37 – 42, 2006.

73 – EL ZAWAHRY, M. M.; KAMEL, M. M. Removal of azo and anthraquinone dyes from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. **Water Research**, v. 38, p. 2967 – 2972, 2004.

74 – EL ZAWAHRY, M. M.; KAMEL, M. M. Removal of azo and anthraquinone dyes from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. **Journal of the Textile Association**, v. 36, p. 61 – 66, 2002.

75 – LOW, K. S.; LEE, C. K.; TAN, K. K. Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. **Bioresource Technology**, v. 52, p. 79 – 83, 1995.

76 – CHEN, X. et al. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) waste as an adsorbent for phosphorus removal from swine wastewater. **Bioresource Technology**, article in press.

77 – SADHUKHAN, S.; SINGHA, S.; SARKAR, U. Adsorption of para chloro meta xylenol (PCMX) in composite adsorbent beds: parameter estimation using nonlinear least square technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 361 – 366, 2009.

78 – RASHWAN, W. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption capacities of activated carbons derived from rice straw and water hyacinth in removal of organic pollutants from water. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, p. 181 – 194, 2004.

79 – SINHA, S. et al. Removal of fluoride from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes* biomass and its carbonized form. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6911 – 6918, 2003.

80 – HAFEZ, M. B.; RAMADAN, Y. S. Treatment of radioactive and industrial liquid wastes by *Eichhornia crassipes*. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 252, p. 537 – 540, 2002.

81 – HARRIS, D. C. **Química analítica**. 5 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1999.

82 – SANTANA, S. A. A. et al. Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 714 – 719, 2010.

83 – ZUBIETA, C. E. et al. Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 765 – 777, 2008.

84 – THANGAMANI, K. S. et al. Utilization of modified silk cotton hull waste as na adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1265 – 1269, 2007.

85 – SOUZA, J. L. **Mesocarpo do coco verde (*Cocos nucífera*) como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol**. São Luís: UFMA, 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal da Maranhão, São Luís - MA, 2009.

86 – ROSA, M. F. et al. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Comunicado técnico: Embrapa Agroindústria Tropical**, v. 54, p. 1 – 6, 2001.

87 – AZIZ, A. et al. Chemically modified olive stone: a low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 441 – 447, 2009.

88 – SILVA FILHO, E. C. **O polissacarídeo natural celulose quimicamente modificado no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido**. Campinas: UNICAMP, 2008. 203 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo - SP, 2008.

89 – STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, LTD, 2004.

90 – LIMA, E. C. et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 536 – 550, 2008.

91 – FRAS, L. et al. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 260, p. 101 – 108, 2005.

92 – BAKSHI, D. K. et al. Use of *Phanerochaete chrysosporium* biomass for the removal of textile dyes from a synthetic effluent, World. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 22, p. 835 – 839, 2006.

93 – DULMAN, V.; CUCU-MAN, S. M. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1457 – 1464, 2009.

94 – AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 418 – 430, 2006.

95 – CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana condições, modelagem e otimização**. João Pessoa: UFPB, 2009. 96 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2009.

96 – CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, p. 358 – 363, 2010.

97 – SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 564 – 572, 2010.

98 – BESINELLA JUNIOR, E. et al. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante remazol amarelo ouro RNL em carvão ativado, **Acta Scientiarum Technology**, v. 31, p. 185 – 193, 2009.

99 – GUERRA, D. L. et al. Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo. **Química Nova**, v. 31, p. 353 – 359, 2008.

100 – GONG, R. et al. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 865 – 870, 2006.

101 – HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 65 – 72, 2008.

102 – HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 499 – 506, 2008.

103 – ÖZER, D.; DURSUN, G.; ÖZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 171 – 179, 2007.

104 – GUERRA, D. L.; VIANA, R. R.; AIROLDI, C. Adsorption of Thorium (VI) on chemically modified amazon clays. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 1164 – 1174, 2009.

105 – HO, Y. S.; WANG, C. C. Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 398 – 404, 2008.

106 – SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, p. 1024 – 1026, 1950.

107 – ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Kinetic and equilibrium modelling of cadmium(II) ions sorption onto polymerized tamarind fruit shell. **Desalination**, v. 249, p. 1298 – 1307, 2009.

108 – Santos, D. O. et al. Remoção de corantes têxteis por mesocarpo de coco verde. **Mens Agitat**, p. 9 – 16, 2008.

109 – CESTARI, A. R. et al. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant: the temperature dependence and thermodynamic multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 307 – 316, 2009.

110 – LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249 – 275, 2007.

111 – MESSINA, P. V.; SCHULZ, P. C. Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 305 – 320, 2006.

112 – ALKAN, M. et al. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, p. 135 – 145, 2004.

113 – LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229 – 242, 2008.

114 – ZHOU, Y. T. et al. Adsorption mechanism of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, p. 244 – 252, 2009.

115 – BEKÇI, Z.; SEKI, Y.; CAVAS, L. Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1454 – 1460, 2009.

116 – CESTARI, A. R. et al. Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 402 – 411, 2007.

117 – GARCIA-REYES, R.; RANGEL-MENDEZ, J. R.; TORREMA, C. A. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 845 – 854, 2009.



APÊNDICES

APÊNDICE A

- ❖ Cinética de adsorção do corante turquesa remazol por bioadsorventes do aguapé.

Condições experimentais:

- Velocidade de agitação: constante
- Massa dos bioadsorventes: 0,1000 g
- Concentração inicial: 50 mg.L⁻¹
- pH da solução: 2

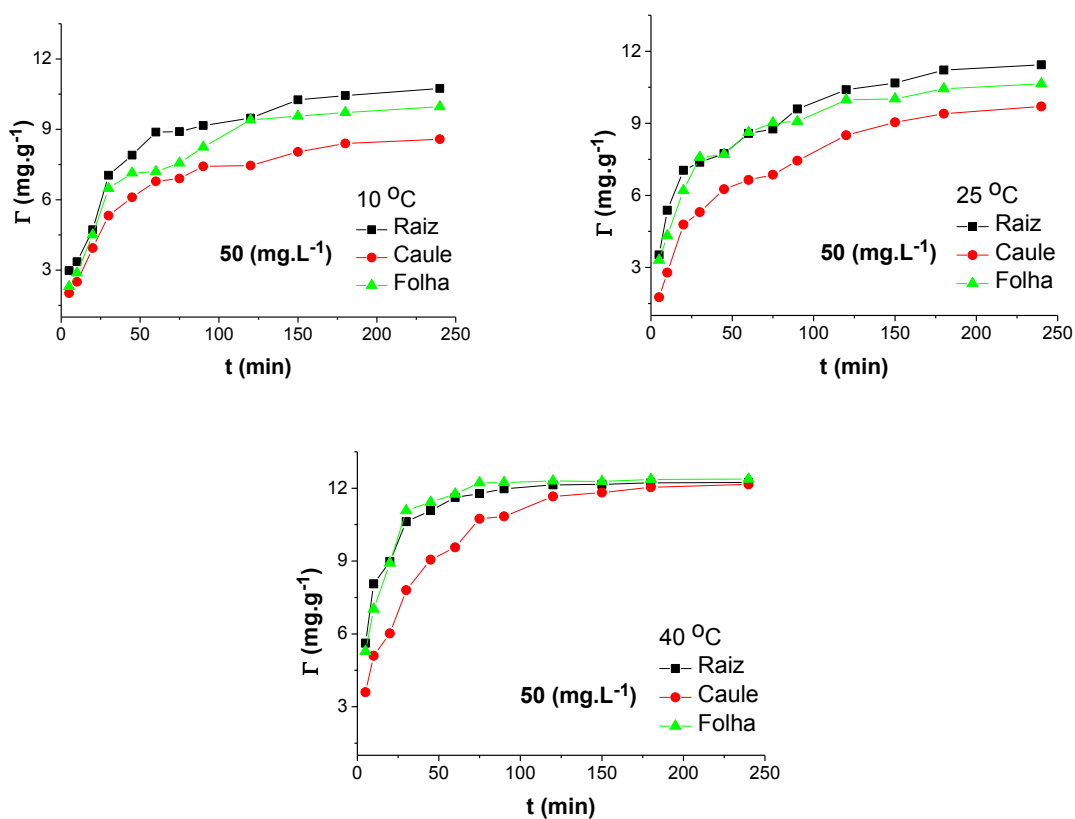


Figura 26 – Cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol em pH 2,0; concentração de 50 mg.L⁻¹.

APÊNDICE B

- ❖ Cinética de adsorção do corante turquesa remazol por bioadsorventes do aguapé.

Condições experimentais:

- Velocidade de agitação: constante
- Massa dos bioadsorventes: 0,1000 g
- Concentração inicial: 1000 mg.L⁻¹
- pH da solução: 2

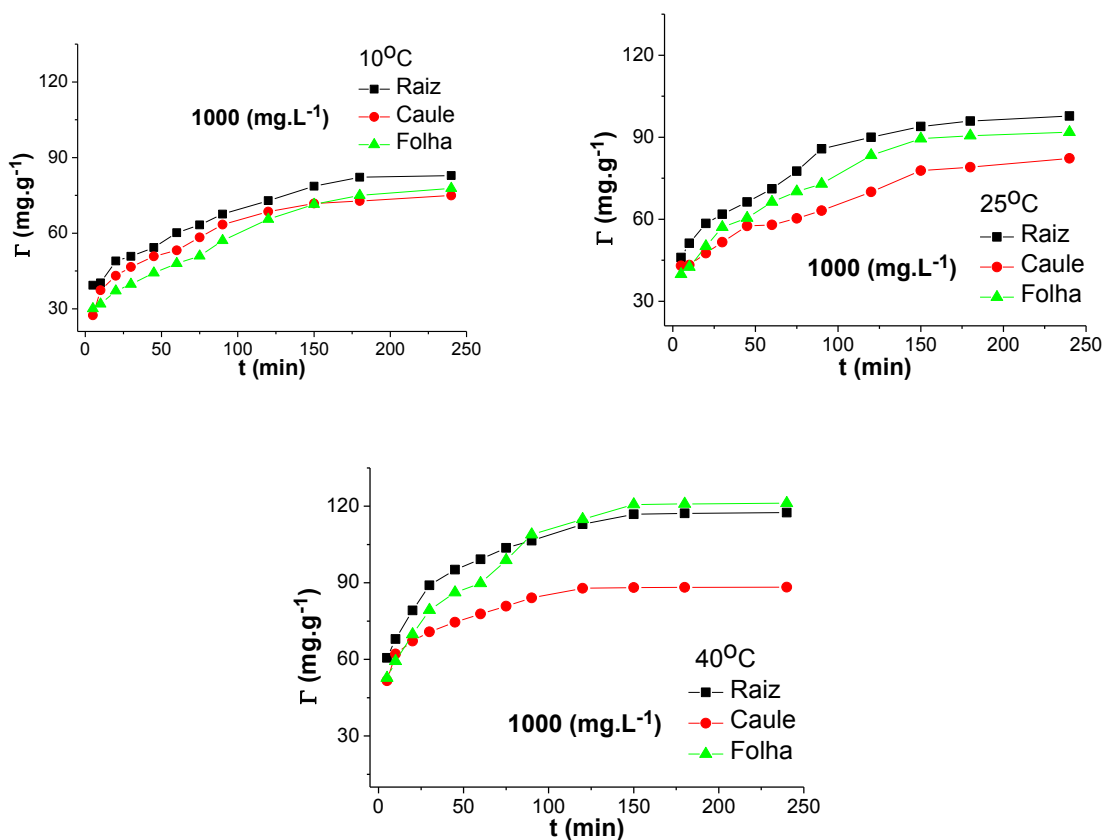


Figura 27 – Cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol em pH 2,0; concentração de 1000 mg.L⁻¹

APÊNDICE C

- ❖ Isoterma de adsorção do corante turquesa remazol por bioadsorventes do aguapé.

Condições experimentais:

- Velocidade de agitação: constante
- Massa dos bioadsorventes: 0,1000 g
- Tempo de contato: 180 minutos
- pH da solução: 2

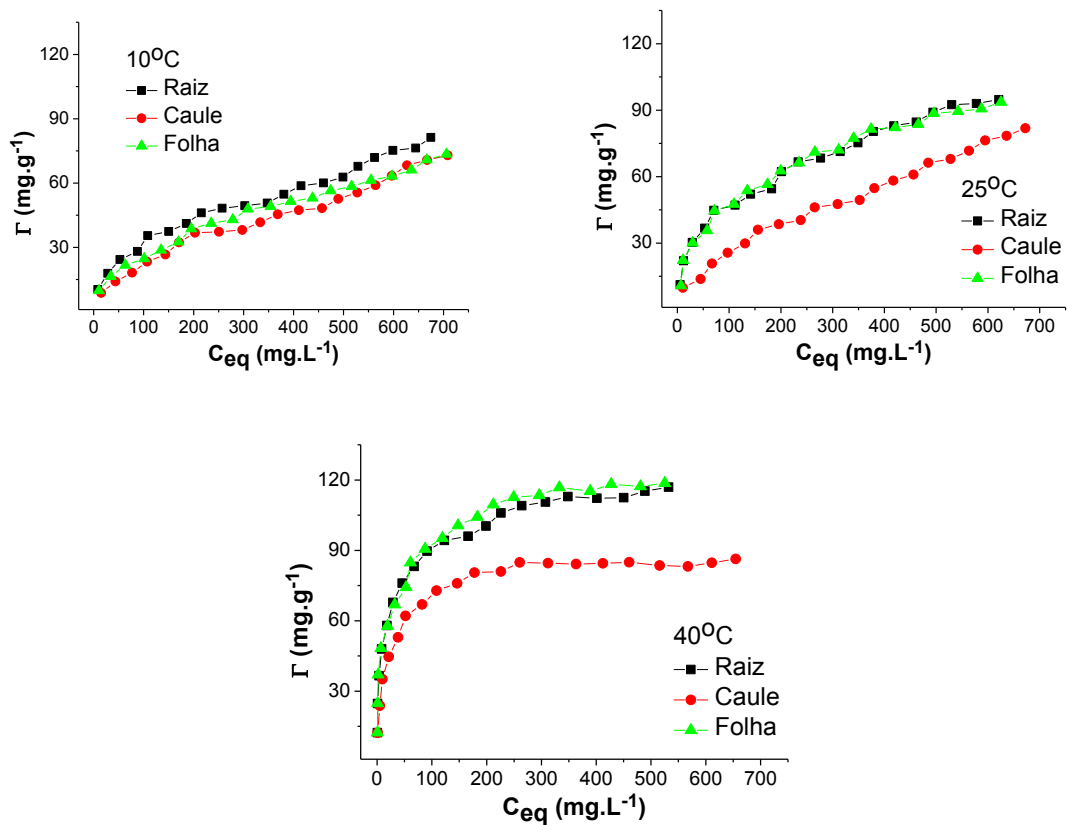


Figura 28 – Isotermas de adsorção do corante turquesa remazol em pH 2,0.