



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RIVADÁVIA TAVARES MARTINS FILHO

**BIOSSORVENTES – BIOMASSA DE AGUAPÉ E ESFERAS DE ALGINATO/GOMA
DO CAJUEIRO – PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**

FORTALEZA – CE

2012

RIVADÁVIA TAVARES MARTINS FILHO

BIOSSORVENTES – BIOMASSA DE AGUAPÉ E ESFERAS DE ALGINATO/GOMA DO
CAJUEIRO – PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Dissertação submetida à coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

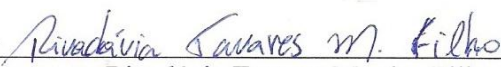
Orientador: Prof. Dr. Haroldo César Bezerra de Paula.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- M343b Martins Filho, Rivadávia Tavares.
 Biossorventes – biomassa de aguapé e esferas de alginato/goma do cajueiro – para adsorção de azul de metileno / Rivadávia Tavares Martins Filho. – 2012.
 113 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2012.
 Área de Concentração: Química.
 Orientação: Prof. Dr. Haroldo César Beserra de Paula.
1. Biopolímeros. 2. Adsorção. 3. Eichhornia. I. Título.

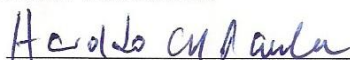
CDD 541.3


Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

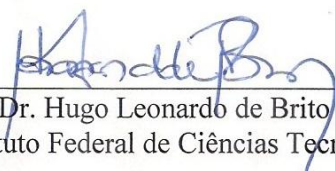

Rivadália Tavares Martins Filho

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 15/02/2012

EXAMINADORES:


Prof. Dr. Haroldo Cesar Beserra de Paula
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará – UFC


Pro. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque
Instituto Federal de Ciências Tecnologia e Educação do Ceará -IFCE

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter sempre me dado força e persistência.

À minha esposa, Marana Aguiar Ferreira Tavares, pelo amor, carinho, compreensão, apoio e paciência durante todo o estudo.

Ao Professor Dr. Haroldo César Beserra de Paula, pelos conhecimentos transmitidos nessa trajetória, pela orientação, apoio e confiança na realização do trabalho.

À minha mãe Ma. Bernadeth G. Maciel, pela força, apoio, paciência e dedicação que me deu durante todos esses anos e meus irmãos Henrique Maciel Martins e Rachel Maciel Martins pela amizade e apoio.

À banca examinadora pela atenção na correção da dissertação e pela oportunidade de tê-los na Banca Examinadora.

A todos os professores que contribuíram no aprendizado e na árdua tarefa de levar o conhecimento dos que até aqui chegaram.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Biopolímeros - Labiopol, pelo auxílio, companheirismo e amizade.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma investigação extensiva das propriedades de adsorção do corante azul de metileno em diferentes partes (rizoma, raiz, estolão e pecíolo) de *Eichhornia Crassipes* (aguapé), bem como uma comparação com a adsorção em esferas do biopolímero alginato dopadas com biomassa de aguapé. As biomassas e esferas foram caracterizadas estruturalmente através de técnicas de espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura – MEV e análises térmicas (análise termogravimétrica – TGA e Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC). As cinéticas dos processos de adsorção foram monitoradas por espectroscopia de ultravioleta e visível – UV/VIS e os dados obtidos aplicados nos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET. Foram utilizados corantes sintéticos aniônico (alaranjado de metila), catiônico (azul de metileno) e azo (índigo carmin). Os estudos de adsorção foram obtidos, sob agitação controlada de 70 rpm e temperatura variando entre 25°C e 45°C, e concentrações de corante na faixa de 10 a 250 mg/L, em pH de 2 a 12. Os melhores resultados foram alcançados utilizando uma concentração inicial de corante de 100 mg/g, uma massa inicial de biosorvente de 60 mg a temperatura de 45 °C e em pH básico. Dentre os corantes testados o azul de metileno foi o que apresentou melhores resultados de adsorção. O estudo da cinética de adsorção apresentou um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e a difusão intrapartícula está envolvida no mecanismo de adsorção. No estudo das isotermas de equilíbrio, o resultado mostra melhor ajuste das equações de Langmuir e Freundlich pelos dados, com capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno de 819,7 mg/g a 25 °C, para a raiz do aguapé. A elevação na temperatura do sistema provocou aumento na capacidade máxima adsorvida e também provocou um aumento no tempo para o sistema atingir o equilíbrio. Os valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem aumentaram com o aumento da temperatura. Um aumento na concentração inicial do corante provocou um aumento na quantidade de corante adsorvida. A energia de ativação para todos os biosorventes, da ordem de 20 – 40 kJ.mol⁻¹, demonstrou que o processo é de natureza física. Os parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔS° e ΔG° , para a maioria dos biosorventes indicam que o processo é de natureza exotérmica, espontânea e favorável, com exceção da esfera de ALG/GC/Biomassa que mostrou valores de natureza endotérmica. O estudo de dessorção demonstrou que os biosorventes podem ser reutilizados.

Palavras-chave: Biopolímero. Adsorção. Corante. Aguapé.

ABSTRACT

In this work was carried out an extensive investigation of the adsorption properties of synthetic dyes on different parts (rhizome, root, stolon and petiole) of *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) and a comparison with the adsorption capacity of the biopolymer alginate beads doped with water hyacinth biomass. The biomasses and spheres were structurally characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy - SEM and thermal analysis (thermogravimetric analysis - TGA and Differential Scanning Calorimetry - DSC). The kinetics of adsorption processes were monitored by UV and visible spectroscopy - UV / VIS and the data applied to the models of Freundlich and Langmuir. Synthetic anionic dyes (methyl orange), cationic (methylene blue) and azo (indigo carmine) were used in the investigation. Adsorption studies was obtained, under controlled agitation of 70 rpm and temperature ranging between 25°C and 45°C at concentrations of dye in the range 10-250 mg/L and pH 2-12. The best results were achieved with a dye initial concentration of 100 mg/g, an initial quantity of 60 mg biosorbent, at temperature of 45 °C and at basic pH. Among the tested dyes, methylene blue exhibited the best adsorption capacity. The study of adsorption kinetics showed a better fit to the model of pseudo-second order and intraparticle diffusion is involved in the mechanism of adsorption. In the study of the isotherms, the result shows best fit to data by the Langmuir and Freundlich equations, with a maximum capacity of adsorption of methylene blue dye from 819.7 mg/g at 25 °C, to the root. A temperature increase caused an increase in system adsorption capacity and also led to an increase in time to the system reach equilibrium. The values of the rate constant for pseudo-second order increased with increasing temperature. An increase in initial dye concentration caused an increase in the amount of dye adsorbed. The activation energy for all biosorbents are in the range 20-40 kJ.mol⁻¹ demonstrated that the adsorption processes are physical. The thermodynamic parameters ΔH° , ΔS° and ΔG° , for most biosorbents indicate that the process is exothermic in nature, spontaneous and favorable, except for the sphere of ALG/GC/Biomass where values obtained showed endothermic nature. The desorption study showed that the biosorbents can be reused.

Keywords: Biopolymer. Adsorption. Dye. Water hyacinth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do corante azul de metileno.....	23
Figura 2 – Estrutura do corante alaranjado de metila.....	23
Figura 3 – Estrutura do corante índigo carmim.....	24
Figura 4 – Estrutura química do alginato	26
Figura 5 – Modelo “egg-box” para formação do gel de alginato com íons cálcio	26
Figura 6 – Classificação das isotermas segundo a IUPAC	29
Figura 7 – Estruturas de <i>Eichornia crassipes</i> : 1 – Rizoma (parcialmente visível), 2 – Estolão, 3 – Raiz, 4 – Pecíolo	41
Figura 8 – Fluxograma da preparação da biomassa	41
Figura 9 – Estruturas do aguapé após processamento: (a) Raiz, (b) Estolão, (c) Rizoma, (d) Pecíolo	42
Figura 10 – Fluxograma da preparação das esferas flutuantes.....	43
Figura 11 – Esferas flutuantes de ALG/GC (a) e ALG/GC/Biomassa (b).....	43
Figura 12 – Espectro FTIR das diferentes partes do aguapé.....	46
Figura 13 – Espectro FTIR das esferas flutuantes	47
Figura 14 – Micrografia das diferentes partes do aguapé e das esferas a) Raiz b) Estolão c) Rizoma d) Pecíolo e)ALG/GC f) ALG/GC/Biomassa.....	48
Figura 15 – Curvas termogravimétricas das diferentes partes do aguapé a taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de N ₂	51
Figura 16 – Curvas termogravimétricas das esferas a taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de N ₂	52
Figura 17 – Curvas de DSC para as diferentes partes do aguapé.....	54
Figura 18 – Curvas de DSC para as esferas	55
Figura 19 – Efeito da dosagem na adsorção do Azul de Metileno com biomassa do aguapé (concentração de corante: 100 mg/L; tamanho da partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24h; pH 6,5-7,0; 25°C)	56

Figura 20 – Efeito da dosagem na adsorção do Azul de Metileno com esferas de alginato (concentração de corante: 100 mg/L; tamanho da partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24h; pH 6,5-7,0; 25°C)	57
Figura 21 – Influência da concentração do corante azul de metileno com biomassa de aguapé como adsorvente (concentração de adsorvente: 2 g/L; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h; pH 6,5-7,0; 25°C).....	58
Figura 22 – Influência da concentração do corante azul de metileno com esferas de alginato como adsorvente (concentração de adsorvente: 2 g/L; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h; pH 6,5-7,0; 25°C).....	59
Figura 23 – Efeito do pH inicial na adsorção do corante azul de metileno com biomassa de aguapé como adsorvente (concentração de adsorvente: 2 g/L; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h)	61
Figura 24 – Efeito do pH inicial na adsorção do corante azul de metileno com esferas de alginato como adsorvente (concentração de adsorvente: 2 g/L; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h)	62
Figura 25 – Efeito da temperatura na adsorção do azul de metileno com diferentes partes do aguapé (concentração de corante: 100 mg/l; concentração de adsorvente: 2 g/l; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h)	63
Figura 26 – Efeito da temperatura na adsorção do azul de metileno com esferas de alginato (concentração de corante: 100 mg/l; concentração de adsorvente: 2 g/l; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h)	64
Figura 27 – Comparação da isoterma de adsorção de Langmuir utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 25 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa)	66
Figura 28 – Comparação da isoterma de adsorção de Langmuir utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 35 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa)	67

- Figura 29 – Comparação da isoterma de adsorção de Langmuir utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 45 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa) 68
- Figura 30 – Comparação da isoterma de adsorção de Freundlich utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 25 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa) 71
- Figura 31 – Comparação da isoterma de adsorção de Freundlich utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 35 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa) 72
- Figura 32 – Comparação da isoterma de adsorção de Freundlich utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 45 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa) 73
- Figura 33 – Comparação da isoterma de adsorção de Temkin utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 25 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa) 76
- Figura 34 – Comparação da isoterma de adsorção de Temkin utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 35 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa) 77
- Figura 35 – Comparação da isoterma de adsorção de Temkin utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 45 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa) 78
- Figura 36 – Comparação da isoterma de adsorção de BET utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 25 °C em biomassa do aguapé

(raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa)	80
Figura 37 – Comparação da isoterma de adsorção de BET utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 35 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa)	81
Figura 38 – Comparação da isoterma de adsorção de BET utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 45 °C em biomassa do aguapé (raiz, estolão, rizoma, pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa)	82
Figura 39 – Cinética de adsorção do azul de metileno com diferentes adsorventes do aguapé (a) e com esferas de alginato (b) (concentração do corante: 100 mg/l; concentração do adsorvente: 2 g/l; tamanho de partícula: 60 mesh; pH 6,5-7,0; 25 °C).....	84
Figura 40 – Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) a 25 °C	86
Figura 41 – Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) a 35 °C	90
Figura 42 – Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) a 45 °C	94
Figura 43 – Interpretação dos dados cinéticos segundo a equação de Arrhenius para biomassa do aguapé (a) e esferas de alginato(b)	98
Figura 44 – Interpretação dos dados termodinâmicos para biomassa do aguapé (a) e esferas de alginato(b)	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperaturas máximas de decomposição das diferentes partes do aguapé e esferas	52
Tabela 2 – Capacidades de adsorção no efeito da dosagem	57
Tabela 3 – Capacidades de adsorção na influência da concentração inicial de corante.....	60
Tabela 4 – Parâmetros para o modelo linear e não-linear da isoterma de Langmuir a 25, 35 e 45 °C para os diferentes bioissorventes	69
Tabela 5 – Parâmetros de equilíbrio de Langmuir a 25, 35 e 45 °C para os diferentes bioissorventes	70
Tabela 6 – Parâmetros para o modelo linear e não-linear da isoterma de Freundlich a 25, 35 e 45 °C para os diferentes bioissorventes	74
Tabela 7 – Parâmetros para o modelo linear e não-linear da isoterma de Temkin a 25, 35 e 45 °C para os diferentes bioissorventes	79
Tabela 8 – Parâmetros para o modelo linear e não-linear da isoterma de BET a 25, 35 e 45 °C para os diferentes bioissorventes	83
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 25 °C.....	87
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 25 °C	88
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 25 °C.....	89
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 35 °C	91

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 35 °C	92
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 35 °C	93
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 45 °C	95
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 45 °C	96
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 45 °C	97
Tabela 18 – Energia de ativação para adsorção do corante azul de metileno com diferentes biosorventes	99
Tabela 19 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante azul de metileno com diferentes biosorventes	100
Tabela 20 – Dessorção do corante azul de metileno com diferentes biosorventes.....	102

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Soma do quadrado dos erros (SSE)	30
Equação 2 – Isoterma de Langmuir	31
Equação 3 – Constante de equilíbrio	31
Equação 4 – Isoterma de Freundlich	32
Equação 5 – Isoterma de Temkin	33
Equação 6 – Isoterma de BET	33
Equação 7 – Pseudo-primeira ordem.....	34
Equação 8 – Pseudo-segunda ordem	35
Equação 9 – Difusão intrapartícula	35
Equação 10 – Arrhenius	37
Equação 11 – Parâmetros termodinâmicos.....	38
Equação 12 – Parâmetros termodinâmicos.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo (nm)
ΔG	Energia Livre ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH	Entalpia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔS	Entropia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
1/n	Parâmetro adimensional de Freundlich
A	Fator de frequência de Arrhenius
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ALG	Alginato
A_T	Constante de Temkin ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
B	Constante de BET
b	Constante de energia da isoterma de Temkin ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
BET	Brunaue, Emmett e Teller
C_e	Concentração no equilíbrio da solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_o	Concentração inicial da solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_s	Concentração de saturação do corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E_a	Energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GC	Goma do Cajueiro
h	Hora
k	Constante de velocidade
K	Temperatura Kelvin
k_1	Constante cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{h}$)
k_2	Constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{h}$)
k_F	Constante de Freundlich
k_i	Constante de difusão intrapartícula
k_L	Constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
MEV	Micrografia Eletrônica por Varredura
nm	Nanômetro
pH	Potencial Hidrogeniônico

q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
Q^o	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)
q_t	Quantidade adsorvida num determinado tempo (mg/g)
R	Constante universal dos gases ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
R_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
SSE	Soma dos Quadrados dos Erros
T	Temperatura (K)
t	Tempo (h)
TGA	Análise Termogravimétrica
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1	Corantes sintéticos	22
3.2	Biosorventes	26
3.3	Processos de adsorção	28
3.4	Equilíbrio de adsorção	29
3.4.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	31
3.4.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	33
3.4.3	<i>Isoterma de Temkin</i>	34
3.4.4	<i>Isoterma de BET</i>	34
3.5	Estudos cinéticos	35
3.5.1	<i>Pseudo-primeira ordem</i>	35
3.5.2	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	36
3.5.3	<i>Difusão intrapartícula</i>	36
3.6	Fatores que influenciam no processo de adsorção	37
3.7	Parâmetros termodinâmicos	39
3.8	Dessorção	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	Reagentes	41
4.2	Preparação da biomassa de aguapé	41
4.3	Preparação da solução de corante	42
4.4	Preparação da esferas flutuantes de ALG/GC e ALG/GC/Biomassa	42

4.5	Métodos experimentais	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	Caracterização dos adsorventes	45
5.1.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho – FTIR</i>	45
5.1.2	<i>Microscopia Eletrônica por Varredura – MEV</i>	47
5.1.3	<i>Análise térmica</i>	50
5.2	Estudos de adsorção	55
5.2.1	<i>Efeito da dosagem</i>	55
5.2.2	<i>Influência da concentração inicial de corante</i>	58
5.2.3	<i>Efeito do pH inicial</i>	60
5.2.4	<i>Efeito da temperatura</i>	63
5.3	Isotermas de adsorção	65
5.4	Cinética de adsorção	83
5.5	Parâmetros termodinâmicos	98
5.6	Estudos de dessorção	100
6	CONCLUSÃO	102
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

A água é provavelmente o único recurso natural que tem a ver com todos os aspectos da civilização humana, desde o desenvolvimento agrícola e industrial aos valores culturais e religiosos arraigados na sociedade. É um recurso natural essencial, seja como componente bioquímico de seres vivos, como meio de vida de várias espécies vegetais e animais, como elemento representativo de valores sociais e culturais e até como fator de produção de bens de consumo. O seu uso de forma racional, evitando o desperdício e a poluição, não deveria ser motivo de preocupação somente para os ambientalistas, mas, também, das instituições governamentais e do processo produtivo, pois um sexto da população mundial não tem acesso à água potável. (BRASIL..., 2011).

A degradação ambiental que atinge todo o planeta vem cada vez mais constituindo motivo de preocupação para pessoas mais informadas, principalmente no que se refere à contaminação de rios, ao uso de conservantes alimentícios, ao emprego de agrotóxico nas lavouras, entre outros (BOLDRINI; EYSINK; MARTINS, 1989; BOLDRINI; PEREIRA, 1987).

Nos últimos anos, têm-se falado com certa frequência sobre resíduos, seu descarte, acúmulo e destino final, no Brasil e no mundo. Os diferentes resíduos produzidos pelo homem em diversas áreas representam grave problema ambiental. As variedades e complexidades dos resíduos gerados em instituições de ensino e pesquisa são muito amplas, sendo esse um assunto pouco discutido no Brasil (AFONSO et al., 2003).

Dentro deste contexto temos as práticas desenvolvidas em laboratórios de química que incluem a análise de algumas substâncias com utilização de indicadores de colorações diversas. Dentre os indicadores utilizados incluem os corantes: azul de metileno, alaranjado de metila e índigo carmim. Em geral, os resíduos das colorações utilizadas em aulas práticas foram, por muito tempo, descartados diretamente na rede pública de esgoto.

O lançamento não controlado dos resíduos de corantes, em maior ou menor nível de concentração, indiscutivelmente alterará a dinâmica dos corpos hídricos, uma vez que interferem na absorção de luz pelos habitantes aquáticos, podendo acumular-se ou serem transportados para estações de tratamento de águas municipais, contribuindo para o aumento da contaminação dos mananciais e da água distribuída à população (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Devido a toda essa preocupação ambiental tem-se tornado uma necessidade criar novos métodos mais econômicos de se tentar remover poluentes de águas, e as biomassas, e os biopolímeros, que possuem características particulares, tem sido utilizadas para adsorção de uma grande variedade de substâncias dentre elas os corantes.

O tratamento convencional para remoção de corantes de águas residuais envolve principalmente processos físico-químicos de coagulação/floculação. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80 % da carga de corantes. Trata-se de um processo versátil e pode ser utilizado isoladamente ou combinado com o tratamento biológico, de forma a remover sólidos em suspensão e matéria orgânica, assim como promover uma elevada remoção da cor (TUNAY, 1996; MERIC; SELÇUK; BELGIORNO, 2005).

Porém, os processos de adsorção, que envolvem a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, estão sendo aplicados com grande eficiência e economia no tratamento dessas águas residuais. É necessário, portanto, a busca de materiais de baixo custo para serem utilizados industrialmente como adsorventes.

Como exemplo desses materiais se tem a biomassa do aguapé e os biopolímeros alginato e goma do cajueiro. O aguapé (*Eichhornia crassipes*) é uma planta aquática flutuante, que se desenvolve em rios de fluxo lento, ou lagoas e se reproduz rapidamente causando diversos problemas ambientais impedindo a proliferação de algas responsáveis pela oxigenação da água. Entre as plantas flutuantes, o aguapé é considerado uma das espécies mais importantes do mundo (SWARBRICK, 1981; GRODOWITZ, 1998; CARDIOSO et al, 2003; LORENZI, 2000).

O alginato (ALG) é um biopolímero aniônico composto de cadeias lineares de ácido α -gulurônico e β -mannurônico, as quais em presença de íons, tais como Ca^{++} formam hidrogéis, filmes, esferas, micro- e nanopartículas, com capacidade para encapsulamento de uma série de substâncias, tais como insulina, antifúngicos, etc. (HAMIDI; AZADI; RAFIEI, 2008).

A goma de cajueiro (GC) é um polissacarídeo oriundo da *Anacardium occidentale* (árvore do cajueiro), sendo constituída de galactose (72 %), glicose (14 %), arabinose (4,6 %), rhamnose (3,2 %) e ácido gulurônico (4,7 %) (de PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998).

Os materiais bioadsorventes utilizados neste trabalho encontram-se disponíveis em abundância na natureza e com baixo custo, necessita-se, porém, apenas novas pesquisas para buscar uma melhor técnica na adsorção.

Nesse sentido, a presente dissertação propõe investigar a biomassa do aguapé e os biopolímeros alginato e goma do cajueiro como biossorventes na adsorção dos corantes sintéticos azul de metileno, alaranjado de metila e índigo carmim para avaliar as propriedades adsorptivas em condições específicas de pH, tempo de contato, concentração da solução de corante, concentração do biossorvente e temperatura; fazendo uso das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET; das cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem; da difusão intrapartícula; dos parâmetros termodinâmicos e de técnicas de infravermelho, micrografia eletrônica por varredura e análise térmica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral determinar a eficiência da remoção do corante azul de metileno através do processo de adsorção utilizando biomassa do aguapé e esferas de alginato e goma do cajueiro.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Preparar e caracterizar materiais biopoliméricos (esferas de alginato e goma do cajueiro) e biomassas (aguapé);
- ✓ Estudar as estruturas morfológicas dos materiais adsorventes;
- ✓ Determinar e modelar as curvas cinéticas de adsorção do corante azul de metileno, ajustando os modelos teóricos aos resultados experimentais;
- ✓ Determinar e modelar as isotermas de equilíbrio do corante azul de metileno sobre os diversos adsorventes;
- ✓ Calcular e analisar as grandezas termodinâmicas e cinéticas do processo;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Corantes sintéticos

Corantes e pigmentos são substâncias que, quando aplicadas em certos materiais, conferem cor aos mesmos ou alteram sua coloração. No passado, a diferenciação destes dois produtos se baseava no fato de que o corante era uma substância solúvel em água, enquanto que o pigmento era um material insolúvel nesse meio e que para ser utilizado deveria sê-lo em suspensão (disperso no meio a ser colorido). Porém ao longo dos anos, com o surgimento de novos materiais corantes, passou-se a ter tantas exceções a esse simples conceito, que novos critérios tiveram que ser criados para distinguir corantes de pigmentos, dentre os quais pode se citar: solubilidade e natureza química (BILLMEYER; SALTZMAN, 1966).

Corantes e pigmentos são substâncias coloridas que diferem entre si por sua solubilidade (LACASSE; BAUMANN, 2004). Os corantes são compostos coloridos solúveis e são caracterizados por sua capacidade de absorver luz no espectro visível (400 a 700 nm) (TROTMAN, 1984; ZOLLINGER, 1991). São moléculas pequenas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo e os grupos funcionais. Os grupos cromóforos podem ser de vários tipos, como por exemplo, os grupos antraquinona, nitro e azo, sendo que os grupamentos azo caracterizam-se por apresentarem um ou mais agrupamentos $-N=N-$ ligados a aromáticos (KUNZ et al, 2002).

Os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com as classes químicas a que pertence e com as aplicações a que se destinam (GUARATINI; ZANONI, 2000). Segundo o ministério da saúde resolução - CNNPA nº 44, de 1977, os corantes podem ser classificados como: *Corante orgânico natural* - aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cuja substância corante tenha sido isolada com o emprego de processo tecnológico adequado; *Corante orgânico sintético* - aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado e *Corante artificial* - é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais.

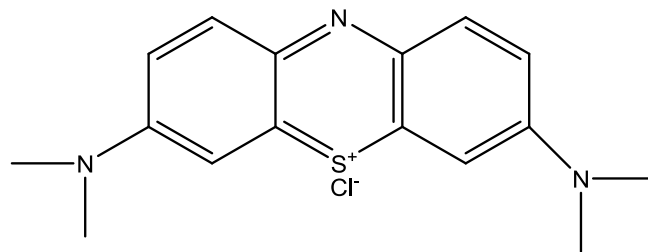
Pelo Colour Index, os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos do ponto de vista das aplicações (ABIQUIM).

Alguns corantes, em contato com a pele, podem causar alergia, dermatite e irritação (BHATNAGAR; JAIN, 2005). Além disso, estudos têm informado que classes de

corantes, principalmente aqueles que apresentam o grupamento azo ($-N=N-$), podem ser altamente carcinogênicos (KUNZ et al, 2002). A maioria dos corantes quando submetidos a processos de degradação anaeróbia, originam metabólitos tóxicos, geralmente aminas produzidas devido à incompleta degradação através das bactérias (LOW; LEE, 1997; MARK; CHEN, 2004; ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002; SHAWABKEH; TUTUNJI, 2003).

O azul de metileno é um corante azul, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$, ele tem vários efeitos prejudiciais, apesar de não serem fortemente perigosos. É prejudicial quando ele é ingerido e pode ser prejudicial quando é aspirado ou em contato com a pele. Além disso, causa irritação ocular grave (INEL; KAYIKCI, 1990).

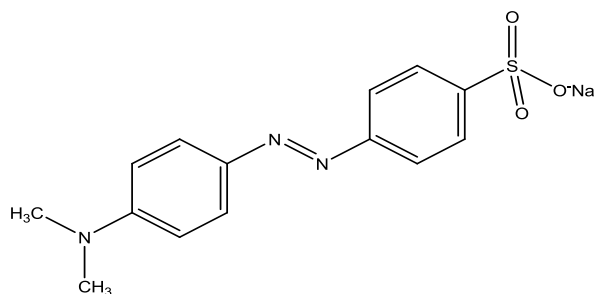
Figura 1 – Estrutura do corante azul de metileno



Fonte: Reagen produtos laboratoriais

O alaranjado de metila é um corante ácido, com fórmula $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, e é muito utilizado em laboratórios de química como indicadores de pH, variando sua coloração de amarelo para vermelho em valores de pH abaixo de 3,1.

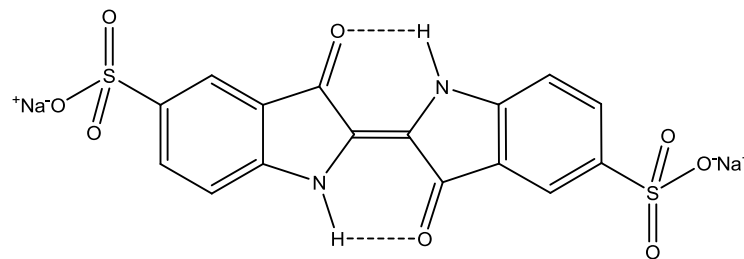
Figura 2 – Estrutura do corante alaranjado de metila



Fonte: Reagen produtos laboratoriais

Os corantes indigóides, como o índigo carmim que possui fórmula química $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$, são utilizados em vários ramos, como na indústria têxtil, na indústria de papel e celulose, na indústria alimentícia e em tratamentos médicos. Também podem ser utilizados em laboratórios de química como indicadores mantendo uma coloração azul em valores de pH abaixo de 11,4 e amarela em valores acima de 13. Os indigóides possuem uma estrutura molecular complexa, o que o torna mais estável quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação e de remoção mais comumente utilizados para tratamento de efluentes (CHAVES et al, 2008).

Figura 3 – Estrutura do corante índigo carmim



Fonte: Reagen produtos laboratoriais

3.2 Biossorventes

O carvão ativado é o mais popular e amplamente utilizado adsorvente, mas existem alguns problemas com seu uso, é caro e quanto maior a qualidade maior o custo e, além disso, a regeneração utilizando soluções produz um efluente adicional pequeno e técnicas de regeneração obtêm uma perda de 10-15 % de adsorvente e da capacidade de adsorção (PASCHOAL, 2005).

Além do carvão ativado, outros materiais são empregados como adsorventes em processos de adsorção. Na maioria das vezes, o uso destes adsorventes alternativos visa a diminuição do custo do processo e a utilização de materiais abundantes provenientes de resíduos industriais e agrícolas ou naturais como argilas (BALDISSARELLI, 2006).

Os biossorventes são materiais naturais geralmente utilizados com nenhum ou pouco tratamento nos processos de adsorção. Vários biossorvente tem sido utilizados, incluindo a casca da madeira e de arroz (MCKAY; PORTER; PRASAD, 1999), casca da

banana (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002), bamboo com carvão ativado (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007), casca de avelã (DOGAN; ABAK; ALKAN, 2009), aguapé (LOW; LEE; TAN, 1995; TARAWOU; JUNIOR; VICENTE, 2007), sabugo de milho (ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002), serragem (SHUKLA et al, 2002). O aguapé também foi utilizado como bioissorvente após tratamentos químicos (EL-KHAIARY et al, 2009), após lavagem em meio ácido (KHAIARY, 2007a), tratado com ácido nítrico (KHAIARY, 2007b), tratado com ácido fosfórico (EL-NABARAWY; KHEDR, 2000) e carvão ativado de aguapé tratado com ácido fosfórico (RASHWAN; GIRGIS, 2004).

Dentre os bioissorventes estudados temos o aguapé (*Eichhornia crassipes*) que é uma planta aquática flutuante, que se desenvolve em rios de fluxo lento, ou lagoas e se reproduz rapidamente causando diversos problemas ambientais impedindo a proliferação de algas responsáveis pela oxigenação da água. Entre as plantas flutuantes, o aguapé é considerado uma das espécies mais importantes do mundo (SWARBRICK, 1981; GRODOWITZ, 1998; CARDIOSO et al, 2003; LORENZI, 2000). Segundo Swarbrick (1981) trata-se de uma planta daninha aquática emersa capaz de aumentar sua massa verde em 15 % ao dia, dobrando-a a cada seis ou sete dias; é capaz de acumular 800 Kg/ha.dia e, quando em condições ótimas, produz até 480 ton/ha.ano.

A ocorrência excessiva desta vegetação causa uma série de dificuldades relacionadas à: navegação, produção de energia elétrica, recreação, utilização da água para consumo humano e animal, além de outros problemas como a retenção de lixo e a proliferação de insetos vetores de doenças (CARVALHO, 2004).

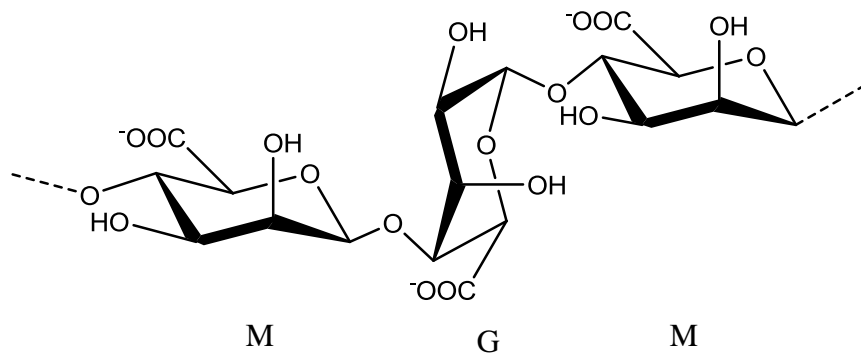
A biomassa de aguapé é um material promissor como material bioadsorvente, pois é um material de baixo custo e encontra-se disponível na natureza em grande abundância, ajudando ainda na manutenção do ecossistema aquático e evitando maiores problemas ambientais.

Outros materiais propícios para adsorção são os biopolímeros que são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa (PRADELLA, 2006).

O alginato (ALG) é um biopolímero encontrado na natureza, extraído principalmente, de algas marrons. Em termos moleculares, o alginato é um polissacarídeo

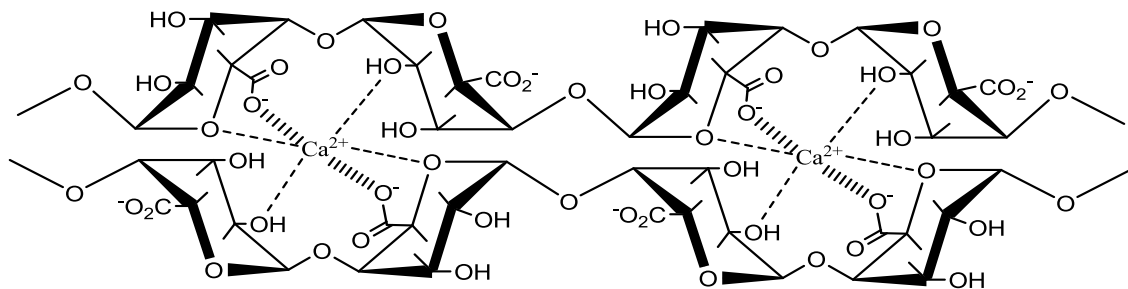
linear composto de dois blocos principais formados por unidades de ácido manurônico (M) e ácido gulurônico (G) unidos por ligações 1,4 podendo variar em composição e sequência, dependendo da alga de origem (HAMIDI; AZADI; RAFIEI, 2008).

Figura 4 – Estrutura química do alginato.



Em presença de cálcio e outros cátions divalentes o alginato apresenta a propriedade de formar gel, pois o cálcio induz um efeito cooperativo entre os blocos G formando uma rede 3D de acordo com o modelo “egg-box” (CLARK; ROSS-MURPHY, 1987).

Figura 5 – Modelo “egg-box” para formação do gel de alginato com íons cálcio.



Fonte: CLARK; ROSS-MURPHY, 1987

Matrizes de ALG/Ca (microesferas) têm sido também empregadas para a liberação de inseticidas. Géis contendo biopolímeros regionais tais como goma do cajueiro e quitosana foram preparados e utilizados para encapsulamento de inseticidas convencionais e

naturais e para a liberação de drogas (PAULA et al, 2010; PAULA; de PAULA; BEZERRA, 2006).

Um outro biomaterial é a goma de cajueiro (GC) que é um polissacarídeo oriundo da *Anacardium occidentale* (árvore do cajueiro), sendo constituída de galactose (72%), glicose (14 %), arabinose (4,6 %), rhamnose (3,2 %) e ácido glucurônico (4,7 %) (de PAULA; HEATLEY; BUDD, 1998). A goma do cajueiro possui propriedades semelhantes à goma arábica, podendo ser empregada como agente encapsulante em sistemas de liberação de princípios ativos com aplicações variadas nas indústrias de alimentos, médica, farmacêutica e na agricultura.

3.3 Processos de adsorção

Entre todos os métodos físico-químicos de descolorização de efluentes, a adsorção sólido/líquido é uma das técnicas mais promissoras e efetivas na remoção de corantes não biodegradáveis e que apresentam alta estabilidade molecular (OTERO et al, 2003; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004; JUANG; TSENG; WU, 2001). Além dos corantes, sólidos suspensos, odores, matéria orgânica e óleos também podem ser removidos (JUANG; TSENG; WU, 2001).

As vantagens em relação a outros métodos incluem: a remoção completa de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos, biodegradabilidade dos adsorventes, entre outros (ARAMI et al, 2005; CHAKRABORTY et al, 2005; MALIK, 2003).

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (ATKINS, 2008).

No processo adsorativo as espécies das fases fluidas aderem e são ou não retidas nas superfícies em dois principais níveis de interação. Um primeiro tipo, de natureza física, é dito adsorção física (fisissorção). Interações mais fortes, onde o calor de adsorção é mais elevado são identificadas como adsorção química (quimissorção).

As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas. Deste modo, nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida, sendo esta região tratada

como uma fase termodinamicamente diferente. Sendo assim, podemos definir a adsorção física ou fisissorção como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. A entalpia de adsorção é pequena e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Valores típicos estão na faixa de 20 kJ/mol e por serem muito pequenos são insuficientes para romper as ligações químicas. Por isso, uma molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (RUTHVEN, 1984; ATKINS, 2008).

A adsorção química ou quimissorção envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, usualmente por ligações covalentes, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste caso a entalpia de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação, muito superiores à entalpia de adsorção de uma adsorção física, com valores na faixa de 200 kJ/mol (RUTHVEN, 1984; ATKINS, 2008).

3.4 Equilíbrio de adsorção

Em processos de adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorvato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório (YANG; AL-DURI, 2005).

O estudo de equilíbrio no processo de adsorção é fator importante em estudos cinéticos e podem ser utilizados para prever o desempenho do processo sob determinadas condições experimentais. A representação da adsorção do soluto de uma solução sobre um adsorvente depende de uma satisfatória descrição do equilíbrio de separação entre as duas fases (ALLEN et al, 2003).

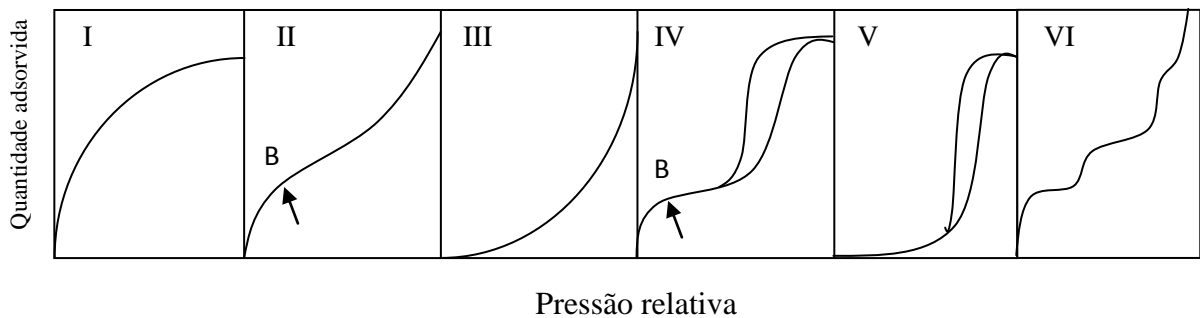
Nos processos de adsorção o equilíbrio é estabelecido quando num dado instante de tempo a quantidade de soluto adsorvida sobre o adsorvente é igual à quantidade dessorvida. Quando o equilíbrio for atingido, a concentração do soluto na fase líquida e na fase sólida permanece constante (ALLEN et al, 2003).

A condição de equilíbrio de adsorção é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Estes gráficos são denominados de isotermas de adsorção e refletem a

capacidade de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas condições experimentais em que o processo é submetido. Em geral, as isotermas são descritas e baseadas em modelos matemáticos e são uma simplificação do quadro de adsorção e dessorção (CHAKRABORTY et al, 2005).

Isotermas de adsorção relacionam a quantidade de material adsorvido em relação a pressão parcial (no caso de um gás) ou a concentração (no caso de um líquido). Segundo a IUPAC, existem seis tipos de isotermas para fisiossorção no sistema gás/sólido, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 – Classificação das isotermas segundo a IUPAC.



Fonte: IUPAC, 1985

A isoterma do tipo I caracteriza sistemas que empregam adsorventes microporosos, possuindo relativamente pequenas superfícies externas. (IUPAC, 1985).

A isoterma do tipo II é obtida com adsorventes não-porosos ou macroporosos e caracteriza uma progressão de adsorção de monocamada para multicamada. O ponto B representa o início da seção média quase linear e muitas vezes, é indicado para tomar a fase em que a cobertura da monocamada está completa e a adsorção de multicamadas está prestes a começar (IUPAC, 1985).

A isoterma do tipo III não são comuns por não apresentarem um ponto de inflexão distinto (IUPAC, 1985).

A isoterma do tipo IV caracteriza sistemas em que o adsorvente é mesoporoso e o ponto B indica uma progressão de adsorção de monocamada para multicamada (IUPAC, 1985).

A isoterma do tipo V é incomum e está relacionada com a do tipo III, onde as interações adsorvato – adsorvente são fracas, porém são obtidas para adsorventes porosos (IUPAC, 1985).

A isoterma do tipo VI representa uma adsorção de multicamadas sobre uma superfície não-porosa e uniforme.

Dentre os métodos mais utilizados para determinação dos parâmetros das isotermas o mais comum é usando regressão linear através de variáveis transformadas e a qualidade do modelo dos dados experimentais é dada pela magnitude do coeficiente de correlação para a regressão. Quanto mais próximo da unidade melhor é a qualidade do modelo. O inconveniente de uma transformação é que, além do parâmetro perder sua interpretação intrínseca, pode-se alterar a estrutura e distribuição do erro, ou seja, se os erros do modelo original satisfazem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfazem tais suposições: Linearização de dados transformados implica em alteração de erros estruturais e podem violar as suposições de variância e normalidade do método dos mínimos quadrados (EL-KHAIARY; MALASH, 2011).

Como alternativa, otimizações não lineares podem ser usadas para estimação de parâmetros. O procedimento de otimização requer que seja definida uma função erro para evolução do modelo. Nesse estudo será utilizada a soma do quadrado dos erros (SSE) que é a função erro mais utilizada na literatura de acordo com a Equação 1. SSE fornece o melhor modelo para dados de altas concentrações e o quadrado do erro aumenta com o aumento da concentração (BROWN, 2001).

$$SSE = \sum_{i=1}^p (q_{exp} - q_{cal})^2 \quad (1)$$

Entre as isotermas mais frequentemente utilizadas, destacam-se as desenvolvidas por Langmuir, Freundlich, Temkin e Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T).

3.4.1 Isoterma de Langmuir

Irving Langmuir, um químico americano, desenvolveu uma isoterma de equilíbrio teórica relacionando a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução e assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada

com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea (NAMANE et al, 2005). A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004).

Além disso, segundo o modelo de Langmuir, a adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção. Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme. Uma molécula se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorvato (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004). Uma vez que a molécula do corante ocupa um sítio, nenhuma adsorção adicional pode acontecer (ALLEN et al, 2003; NOURI; HAGHSERESTH, 2004). Então teoricamente, um valor de saturação é alcançado quando todos os sítios da superfície do adsorvente disponíveis para adsorção possuem moléculas de soluto adsorvidas (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004).

A isoterma de Langmuir é termodinamicamente consistente, considera a superfície do adsorvente homogênea e assume energias de adsorção idênticas para cada molécula de adsorvato (CHOY; MCKAY; PORTER, 1999).

O modelo de Langmuir é descrito através da Equação 2 e pode ser utilizado na adsorção de corantes, metais e outras moléculas em superfícies de materiais adsorventes.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Onde k_L é uma constante de afinidade (L/mg) ou constante de Langmuir, $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de adsorvato para uma monocamada completa (mg/g), q_e é a quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg/g) e C_e é a concentração no equilíbrio do adsorvato (mg/L).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas por um parâmetro adimensional chamado constante de equilíbrio, R_L , (AL-DEGS et al, 2000; NAMASIVAYAM; RADHIKA; SUBA, 2001) que é definido pela Equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (3)$$

Onde k_L é a constante de Langmuir (L/mg), C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg/L). O valor de R_L indica se o tipo de isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), ou irreversível ($R_L = 0$).

3.4.2 Isoterma de Freundlich

Herbert Max Finley Freundlich, um físico-químico alemão, apresentou a expressão da isoterma de Freundlich e sua equação sugere que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta a medida que também aumenta a concentração do adsorvato na solução (NAMANE et al, 2005; ÖZACAR; SENGIL, 2003; PAPIC et al, 2004; SHAWABKEH; TUTUNJI, 2003). Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis. A energia de adsorção sofre variação em função da cobertura de superfície (WALKER; WEATHERLEY, 2001).

Esse modelo descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004). Sendo assim, assume-se que um aumento na concentração do adsorvato provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente. Teoricamente, usando essa expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode acontecer (ALLEN et al, 2003).

A expressão da isoterma de Freundlich está representada na equação 4, onde q_e (mg/g) representa a quantidade de adsorvato no equilíbrio, C_e é a concentração no equilíbrio do adsorvato (mg/L), k_F é a constante de Freundlich, que mede a afinidade do adsorvente pelo corante e $1/n$ é um fator que representa a heterogeneidade da superfície do adsorvente, sendo que quanto mais heterogênea a superfície mais seu valor se aproximará de zero (McKAY, 1996; AL-GHOUTI et al, 2003; ARAMI et al, 2005; CHAO et al, 2005; LI et al, 2005; NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002). Em geral k_F avalia o aumento da capacidade de adsorção do adsorvente para um aumento na concentração do corante (NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002). Tanto k_F quanto $1/n$ são constantes empíricas de Freundlich (AL-GHOUTI et al, 2003; KARGI; OZMIHCI, 2005; ÖZACAR; SENGIL, 2003).

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

3.4.3 Isoterma de Temkin

Os calores de adsorção e os efeitos de algumas interações indiretas adsorvato/adsorvente nas isotermas de adsorção foram estudados por Temkin e Pyzhev (1940). Estes sugeriram que o calor de adsorção de todas as moléculas da camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações existentes (ALLEN et al, 2003; CHOY; McKAY; PORTER, 1999; SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

A isoterma de Temkin é expressa segundo a Equação 5.

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_e) \quad (5)$$

A_T é uma constante da isoterma de Temkin, b ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) é a constante de energia da isoterma de Temkin, R ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases e T (K) é a temperatura (ALLEN et al, 2003; SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

3.4.4 Isoterma de BET

A isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) assume que as forças envolvidas em processos de adsorção física são interações do tipo van der Waals e que estes processos podem formar multicamadas na superfície do adsorvente. Essa teoria relaciona com a capacidade máxima de adsorção, assim como a isoterma de Langmuir, porém não limita a formação de uma monocamada (BALDISSARELLI, 2006).

A expressão da isoterma de B.E.T. está representada na Equação 6.

$$q_e = \frac{BC_e Q^0}{(C_S - C_e) [1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_S} \right)]} \quad (6)$$

Na equação, B é uma constante que têm relação com a energia de interação da superfície, C_s (mg/L) é a concentração de saturação do corante, Q^0 (mg/g) é a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama de adsorvente na formação de uma monocamada completa na superfície (FU; VIRARAGHAVAN, 2002).

3.5 Estudos cinéticos

Para aplicações práticas de processos de adsorção de um sistema líquido-sólido, a cinética desses processos é no mínimo tão essencial quanto as suas características de equilíbrio. As cinéticas de adsorção dependem das interações entre o adsorvato e o adsorvente e das condições do sistema e por isso vem sendo intensamente estudadas devido às suas aplicações no controle ambiental de meios aquosos (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2006).

É compreensível que calcular e entender os parâmetros cinéticos é importante em processos de adsorção, pois além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido, permite ainda calcular a velocidade de adsorção (HO; McKAY, 1999).

Para determinar tais parâmetros, utilizam-se modelos cinéticos e os mais empregados são a equação de Lagergren ou pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

3.5.1 Pseudo-primeira ordem

Com o objetivo de se distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido daquela baseada na concentração da solução, a equação de primeira ordem de Lagergren têm sido denominada equação de pseudo-primeira ordem (HO, 2004), segundo a Equação 7.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida em um determinado tempo (mg/g), k_1 é a constante de equilíbrio de adsorção de pseudo-primeira ordem (g/mg.h).

No modelo linear o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , nos dá a constante de equilíbrio de adsorção de pseudo-primeira ordem e a correlação de regressão linear (R^2) indica a viabilidade de aplicação do modelo para tais valores experimentais.

3.5.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (AKSU; TEZER, 2000; JUANG; WU; TSENG, 2002). É descrito através do ajuste dos dados experimentais de acordo com a equação 8.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Onde k_2 é a constante de equilíbrio de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.h).

Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, um gráfico (t/q_t) versus t , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear ($1/k_2 q_e^2$) e coeficiente angular ($1/q_e$). O valor da constante (k_2) é obtido através do coeficiente linear da reta (FU; VIRARAGHAVAN, 2002; NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002; ÖZACAR; SENGIL, 2003).

3.5.3 Difusão intrapartícula

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004). Se considerarmos que o adsorvato é provavelmente transportado da solução para a fase sólida através de difusão intrapartícula, as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão (JUANG; WU; TSENG, 2002; KANNAN; SUNDARAM, 2001).

Para isso, se recorre à teoria de difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, que assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG; AL-DURI, 2005). A Equação 9 demonstra a expressão matemática utilizada para estudar este modelo cinético.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (9)$$

Na equação k_i ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e C é o valor da intersecção da reta com o eixo q_t (KANNAN; SUNDARAM, 2001).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção, então um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de k_i através da inclinação da reta (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004).

Alguns estudos prévios mostraram que esse gráfico pode apresentar uma multilinearidade, que indica que duas ou mais etapas podem ocorrer durante o processo de adsorção. A primeira etapa, representada pela primeira parte da curva, é a adsorção na superfície externa. A segunda etapa, representada pela segunda parte da curva, é a etapa de adsorção gradual, no qual a difusão intrapartícula é o processo que controla a velocidade. A terceira etapa é o estado de equilíbrio final no qual a difusão intrapartícula começa a decrescer devido a uma diminuição da concentração do soluto em solução (WU; TSENG; JUANG, 2001).

3.6 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Muitos fatores e condições experimentais podem influenciar diretamente nas propriedades de um sistema de adsorção. A influência de qualquer fator é estudada através da variação deste durante o processo, enquanto as demais propriedades permanecem constantes (BALDISSARELLI, 2006).

A concentração inicial do corante é um fator importante porque uma determinada massa de adsorvente só adsorve uma quantidade fixa de corante, em determinadas condições experimentais no equilíbrio. Então, quanto mais concentrado for a solução, menor será a massa relativa que uma quantidade fixa de adsorvente pode remover (McKAY, 1982). Além disso, para soluções mais diluídas, a taxa de fixação inicial do corante é mais rápida e um aumento na concentração inicial da solução provoca um aumento no tempo necessário para atingir o equilíbrio (McKAY; OTTERBURN; SWEENEY, 1980; McKAY, 1982).

A concentração do adsorvente é outro fator que, mantendo a concentração inicial da solução e as outras variáveis do sistema constantes, um aumento da concentração de adsorvente aumentará a área de superfície para adsorção e, conseqüentemente, a taxa de adsorção também sofrerá elevação (EL-GEUNDI, 1991).

Em sistemas de adsorção, a remoção do corante da solução aquosa é controlada principalmente pela taxa de transporte das moléculas do corante dos sítios superficiais para os

poros no interior das partículas do adsorvente (KANNAN; SUNDARAM, 2001). Neste contexto, a taxa de adsorção aumenta com o tempo até atingir um valor constante ou seja o equilíbrio, onde as moléculas adsorvidas são iguais as moléculas dessorvidas (ÖZACAR; SENGIL, 2003). Neste momento, a quantidade de corante adsorvida atinge um estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade dessorvida. O tempo necessário para atingir este estado de equilíbrio é denominado tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do adsorvente nestas condições operacionais (ÖZACAR; SENGIL, 2003). O tempo de equilíbrio também é importante para prever condições experimentais necessárias para a obtenção das isotermas de adsorção e estudos cinéticos (ALEXANDER; POOTS; McKAY, 1978).

A adsorção de corantes também é influenciada pela carga superficial do adsorvente e pelo grau de ionização do corante, que por sua vez, são influenciados pelo pH. O valor do pH da solução do corante exerce influência sobre o processo global de adsorção e, particularmente, na capacidade de adsorção, pois em meio ácido as moléculas do corante podem tornar-se protonadas, favorecendo ou dificultando assim o processo de adsorção.

A temperatura é um dos fatores mais importantes em sistemas de adsorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do corante e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002). Além disso, um aumento na temperatura do sistema afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, podendo ser um fator que controla a adsorção (KHATTRI; SINGH, 2000). No entanto, uma temperatura muito elevada pode favorecer o processo de dessorção (NETPRADIT; THIRAVETYAN; TOWPRAYOON, 2004). Sendo assim, a alteração na temperatura de um processo de adsorção conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema é refletido na constante de velocidade de adsorção. Realizando experimentos em três ou mais temperaturas diferentes obtém-se o valor das respectivas constantes de velocidade que permitem calcular a energia de ativação do processo através da Equação 10, chamada de equação de Arrhenius (NETPRADIT; THIRAVETYAN; TOWPRAYOON, 2004; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004).

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (10)$$

Onde k ($\text{L}\cdot\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) é a constante de velocidade, A é o fator pré-exponencial, E_a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) é a energia de ativação, R ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) é a constante dos gases e T (K) a temperatura.

Baixos valores para E_a do processo, na faixa de 5 - 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, caracterizam processos de adsorção física, enquanto valores de E_a na faixa de 40 – 800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sugerem adsorção química (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004).

3.7 Parâmetros termodinâmicos

Termodinâmica é uma ciência que estuda as interações de energia nas quais as variações de temperatura, volume e pressão são importantes. A termodinâmica permite determinar a direção na qual, vários processos físicos e químicos irão ocorrer.

Uma vez que a temperatura no estado padrão é a da mistura em equilíbrio, as variações das grandezas padrões como ΔG° e ΔH° , se modificarão com a temperatura de equilíbrio (VAN NESS; SMITH, 1980).

A Energia Livre (ΔG°) foi calculada usando a Equação 11 (HONG et al, 2009; KUL; KOYUNCU, 2010).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_L \quad (11)$$

Onde ΔG° é a energia livre padrão ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante dos gases ideais ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T é a temperatura da mistura (K) e k_L é a constante de Langmuir (L/mg).

Os valores da entalpia ou calor de adsorção (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°) foram determinados respectivamente a partir da inclinação e da intersecção da reta no gráfico de ΔG° versus T através da relação termodinâmica demonstrada na equação 12.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

Onde ΔH° é a entalpia padrão ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ΔS° é a entropia padrão ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e ΔG° é a energia livre padrão ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos em um processo de adsorção é de fundamental importância, principalmente no que se refere à distribuição dos processos de adsorção física e ou química.

3.8 Dessorção

O estudo da dessorção permite, em alguns casos, a obtenção do corante e do adsorvente isoladamente (SIVARAJ; NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 2001). É o processo inverso da adsorção e vários fatores podem provocar a dessorção do adsorvato, como um aumento na temperatura, variação do pH, mudança na fase fluida, entre outros.

A dessorção é importante para adsorventes que necessitam regeneração e, com isso, tornar a adsorção um processo mais econômico. Baixas taxas de dessorção sugerem um processo de quimissorção, como sendo o modo principal de remoção do corante pelo adsorvente (NAMASIVAYAM; PRABHA; KUMUTHA, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

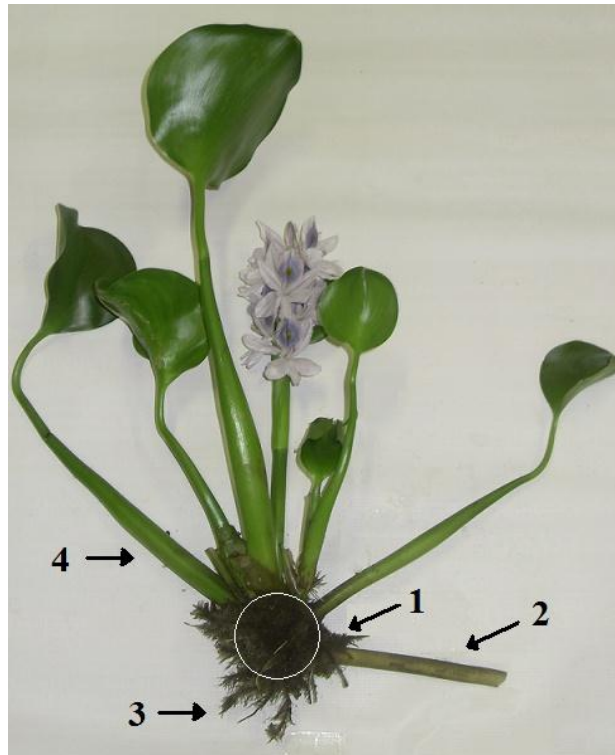
O alginato sódico com viscosidade (4-12 cP, 1% em água a 25°C), foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich Co. Os reagentes glutaraldeído, CaCl₂ e HCl utilizados, foram de grau analítico. Os corantes Azul de Metileno (C.I. 52015), Alaranjado de Metila (C.I. 13025) e Indigo Carmim (C.I. 73015) foram adquiridos da Empresa Reagen produtos para laboratórios LTDA.

O aguapé (*Eichornia crassipes*) utilizado neste estudo foi coletado na Lagoa de Parangaba, no mês de março em Fortaleza-CE e uma exsicata da amostra foi depositada no Herbario Prisco Viana, do Depto. de Biologia da UFC, sob o número 49095.

4.2 Preparação da biomassa de aguapé

O material foi lavado com água em abundância para remoção de areia e lama e mergulhado em água destilada, em seguida, foi cortado e separado em partes como mostra a Figura 7, e colocado para secar em estufa a 70°C. Após seco o material foi triturado e moído em peneira de 60 mesh e armazenado em recipientes plásticos. A Figura 8 mostra o fluxograma do processo e a Figura 9 mostra o material após processado.

Figura 7 – Estruturas de *Eichornia crassipes*: 1 – Rizoma (parcialmente visível), 2 – Estolão, 3 – Raiz, 4 – Pecíolo.



Fonte: próprio autor

Figura 8 – Fluxograma da preparação da Biomassa

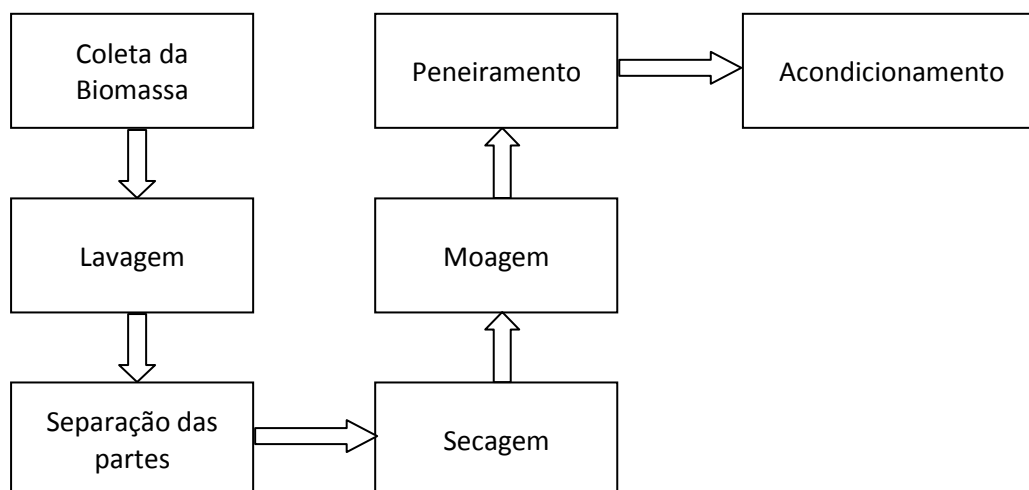


Figura 9 – Estruturas do aguapé após processamento: (a) Raiz, (b) Estolão, (c) Rizoma, (d) Pecíolo.



Fonte: próprio autor

4.3 Preparação da solução de corante

Foi preparada uma solução estoque dos corantes azul de metileno, alaranjado de metila e índigo carmin de 500 mg/L cada, através da dissolução do corante em água destilada. As soluções experimentais foram obtidas por diluição da solução estoque em proporções exatas para diferentes concentrações iniciais.

4.4 Preparação das esferas flutuantes de ALG/GC E ALG/GC/BIOMASSA

A uma solução aquosa de alginato (ALG) na concentração de 2,5% (m.v^{-1}) ($0,38 \text{ mmol.L}^{-1}$) foram adicionados Goma do Cajueiro (GC) na proporção de 1:1 (ALG/GC) e biomassa da raiz do aguapé na proporção de 1:1 (Biomassa/Matriz), onde a matriz é ALG/GC na proporção de 1:1. A mistura foi colocada em um emulsificador (PHOENIX, modelo AP-56) por 5 minutos, à temperatura ambiente, sendo a seguir gotejada em uma solução de CaCl_2 15% (1 M), através de uma seringa (22 G) usando uma bomba peristáltica com fluxo de 1,6 mL/min. As esferas foram deixadas em repouso e posteriormente foram removidas, lavadas com água destilada e colocadas em solução de HCl para formação dos poros da esfera, logo a seguir foram removidas, lavadas com água destilada e colocadas em solução de glutaraldeído 25%, onde permaneceram sob agitação por 30 minutos. As esferas foram então removidas, lavadas com água destilada e liofilizadas. A Figura 10 mostra o fluxograma da preparação das esferas e a Figura 11 as esferas prontas.

Figura 10 – Fluxograma da preparação das esferas flutuantes.

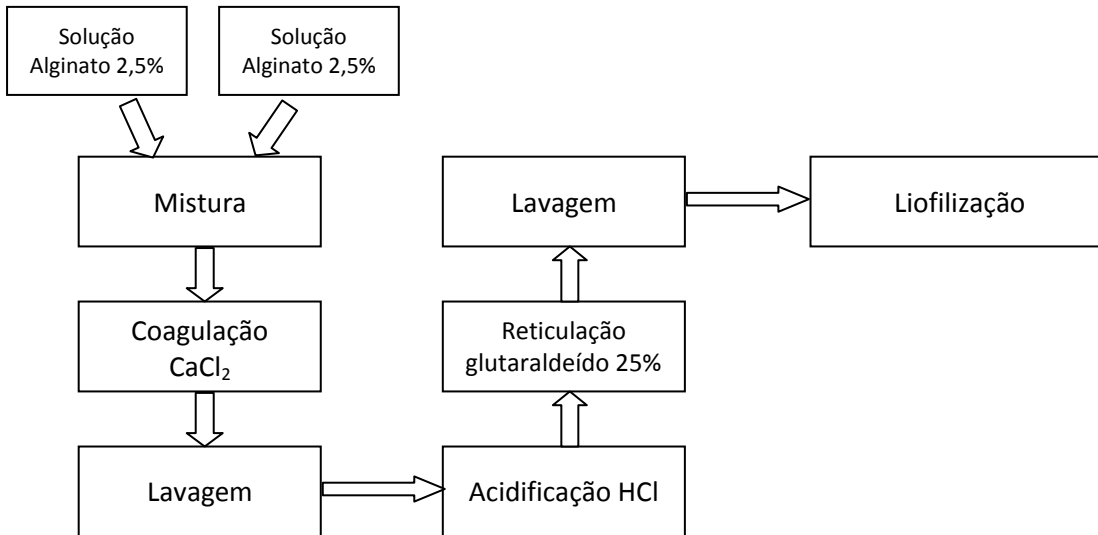


Figura 11 – Esferas flutuantes de ALG/GC (a) e ALG/GC/Biomassa (b).



(a)

(b)

Fonte: próprio autor

4.5 Métodos experimentais

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados utilizando pastilhas de KBr em um aparelho da Perkin Elmer, com comprimentos de onda variando entre 400 e 4000 cm^{-1} .

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi operada no equipamento JEOL JSM 5800 usando uma aceleração de voltagem de 30 kV, utilizando as imagens para elucidar o formato e as propriedades superficiais dos adsorventes.

A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento Shimadzu modelo TGA 50 usando uma rampa de aquecimento de 10 °C/min entre 25 a 600°C, e por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) em um equipamento Shimadzu modelo DSC 50 aquecendo-se cerca de 5 mg de 25 a 600°C usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os experimentos de adsorção foram realizados em uma incubadora refrigerada de bancada, para controle da temperatura e da rotação, de marca CIENTEC, modelo CT-712R, com rotação de 75 rpm e temperatura variando de 25°C a 45°C para investigar a influência da temperatura, em béquer de 50 mL contendo 30 mL de solução de corante de diferentes concentrações e pH inicial. O pH inicial das soluções variou de 2 – 12 e foi ajustado com HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹ usando um pHmetro, marca PHTEK, modelo PHS-3B. Concentrações dos bioadsorventes no intervalo de 0,3 a 3,0 g/L foram adicionadas a cada béquer. Após agitação dos frascos em intervalos de tempo pré-determinados, as amostras líquidas foram retiradas e separadas da biomassa da solução de corante por centrifugação. As concentrações da solução de corante do sobrenadante foram estimadas medindo absorbância em comprimentos de onda máximo (Azul de Metileno, $\lambda_{\text{máx}} = 660 \text{ nm}$) no espectrofotômetro, marca MICRONAL, modelo B582, a partir da curva de calibração.

Os experimentos de dessorção foram realizados em duas etapas: adsorção e dessorção. Na etapa de adsorção, 60mg de adsorvente, foram adicionados 30 mL das soluções de concentração 100 mg/L do corante. As soluções foram mantidas a 25 °C em uma incubadora refrigerada de bancada, marca CIENTEC, modelo CT-712R, com rotação de 75 rpm por 24 h. Em seguida os biosorventes foram separados da solução de corante por filtração e a concentração da solução de corante foi estimada medindo absorbância em comprimentos de onda máximo (Azul de Metileno, $\lambda_{\text{máx}} = 660 \text{ nm}$) no espectrofotômetro, marca MICRONAL, modelo B582, a partir da curva de calibração.

Na etapa de dessorção, o adsorvente com o corante adsorvido foi colocado em béquer de 50 mL contendo 30 mL do eluente (HCl 0,1M) e mantido sob agitação constante de 75 rpm, por um período de 24 h, a 25 °C. Após agitação dos frascos as amostras foram retiradas e separadas a biomassa da solução de corante por centrifugação. As concentrações da solução de corante do sobrenadante foram estimadas medindo absorbância em comprimentos de onda máximo no espectrofotômetro, marca MICRONAL, modelo B582, a partir da curva de calibração.

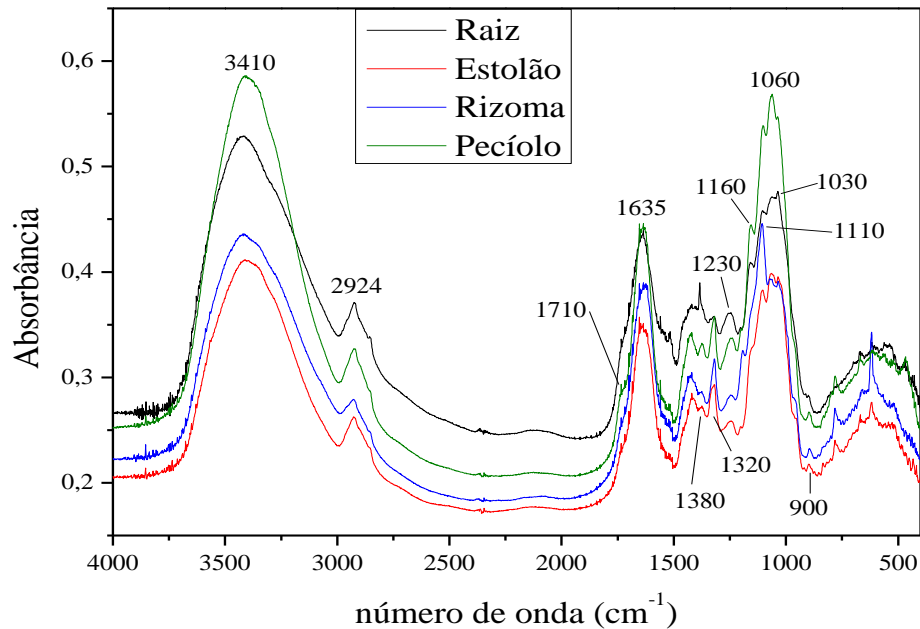
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos adsorventes

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho – FTIR

Os espectros de FTIR das partes do aguapé é mostrado na Figura 12 e indicam que as amostras apresentam espectros semelhantes, com bandas comuns na faixa de 1100 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . Estes resultados são semelhantes aos dos polissacarídeos, celulose e hemicelulose e de polímeros orgânicos como a lignina. Picos dos componentes da lignina são mostrados em 1030 , 1160 , 1230 e 1110 , 1320 cm^{-1} para guaiacil e siringil respectivamente (DUPONT; GUILLON, 2003; FIOL; ESCUDERO; VILLAESCUSA, 2008). As bandas em 900 , 1060 e 1380 cm^{-1} são características de unidades de carboidratos (ZHENG et al, 2009). Ombros em 1710 cm^{-1} sugere a possibilidade de associações intermoleculares de funções carboxílicas (DUPONT; GUILLON, 2003). As bandas em 1635 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de estiramento do ânion carboxilato (DUPONT; GUILLON, 2003; ZHENG et al, 2009) ou ao estiramento O–H de ligações de moléculas de água . As vibrações de estiramento O–H que aparecem com uma banda larga em 3410 cm^{-1} demonstram a presença de grupamentos de hidroxilas alcoólicas (LIM et al, 2008) e um pequeno pico em 2924 cm^{-1} atribuído ao estiramento de vibrações C–H.

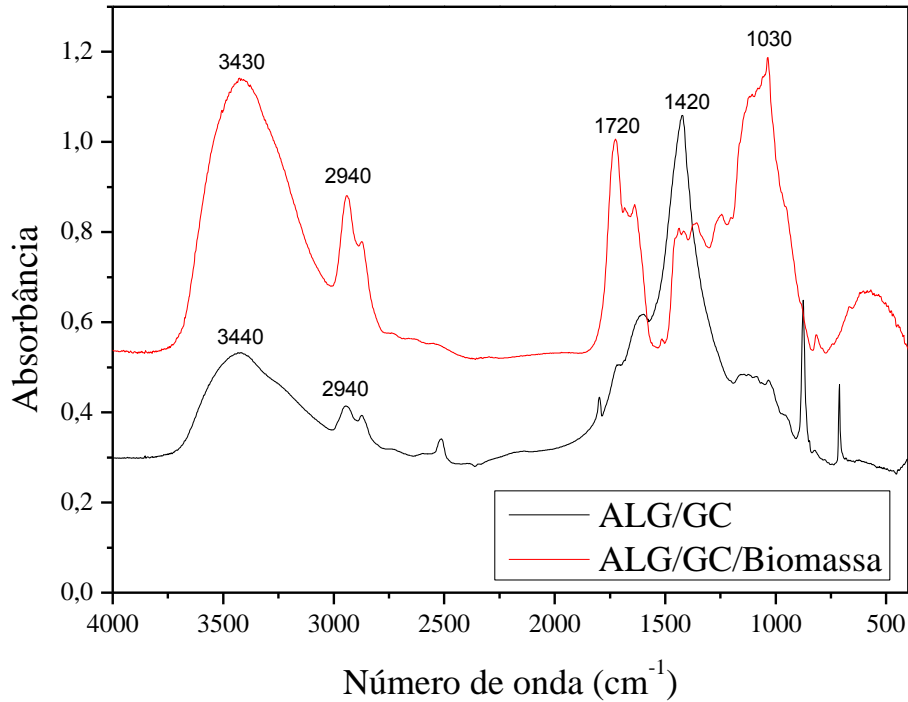
Figura 12 – Espectro FTIR das diferentes partes do aguapé.



Fonte: próprio autor

A biomassa da raiz do aguapé apresentou melhores resultados no processo adsorptivo, por esse motivo ela foi encapsulada nas esferas de ALG/GC e a análise espectroscópica FTIR das esferas é mostrado na Figura 13. Os espectros FTIR obtidos, mostram bandas semelhantes na faixa de 3500 cm^{-1} e 2940 cm^{-1} indicando a presença de grupamentos de hidroxilas alcoólicas (LIM et al, 2008, PAULA et al, 2010) e estiramento de vibrações C–H, respectivamente. O pico apresentado em 1030 cm^{-1} refere-se a componentes da lignina presentes na biomassa e o pico em 1720 cm^{-1} sugere a possibilidade de associações intermoleculares de funções carboxílicas (DUPONT; GUILLON, 2003). Segundo Paula et al (2010), esferas de ALG/GC apresenta sinais em torno de 1700 cm^{-1} devido a reticulação de suas cadeias. A banda em 1420 cm^{-1} representa os grupamentos carboxilatos da matriz ALG/GC.

Figura 13 – Espectro FTIR das esferas flutuantes.



Fonte: próprio autor

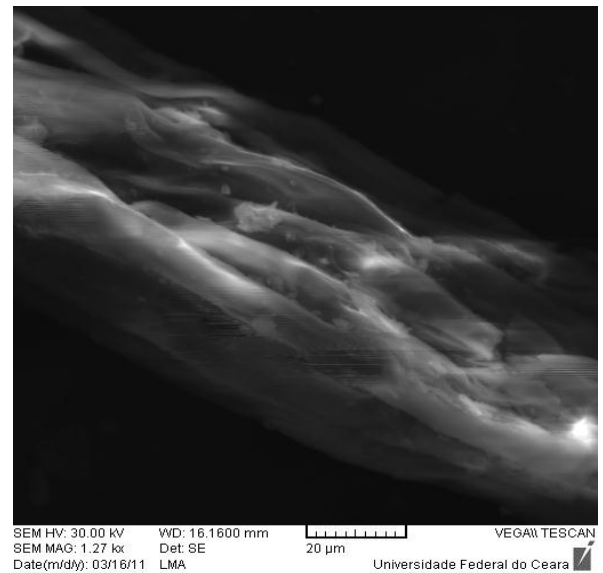
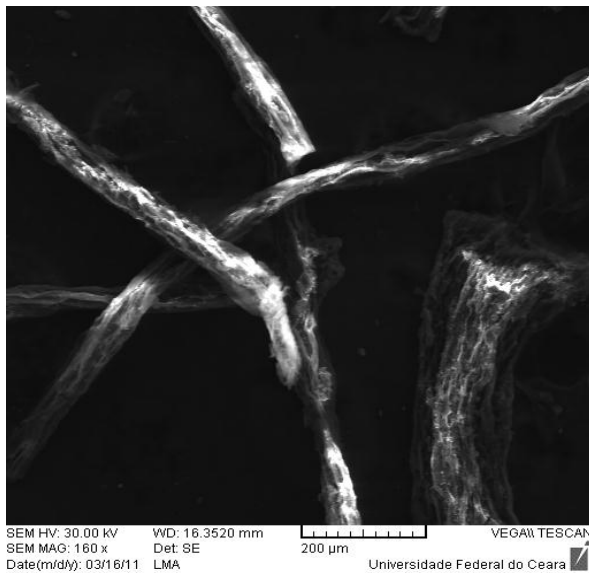
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Na figura 14 são apresentadas as estruturas morfológicas das diferentes partes do aguapé e das esferas flutuantes de ALG/GC não-dopada e dopada com biomassa da raiz do aguapé (ALG/GC/Biomassa, 1:1) sob diferentes magnificações. A raiz (fig.14a) se apresenta na forma de bastões fibrosos com uma estrutura superficial com cavidades e bastante irregular. O estolão (fig.14b) é um material menos uniforme com diversos tamanhos de partículas. O rizoma (fig.14c) e o pecíolo (fig.14d) também apresentam estruturas não homogêneas e com muitas cavidades. A micrografia da esfera de ALG/GC (fig.14e) apresenta morfologia esférica, sem muita regularidade e possivelmente com poros na sua superfície; já as esferas dopadas com biomassa de aguapé – ALG/GC/Biomassa (fig.14f), apresentam morfologia esférica com maior regularidade esférica e uma superfície mais homogênea.

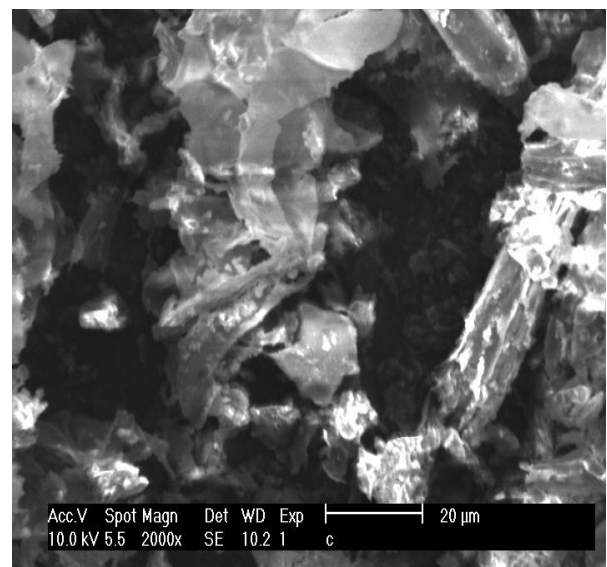
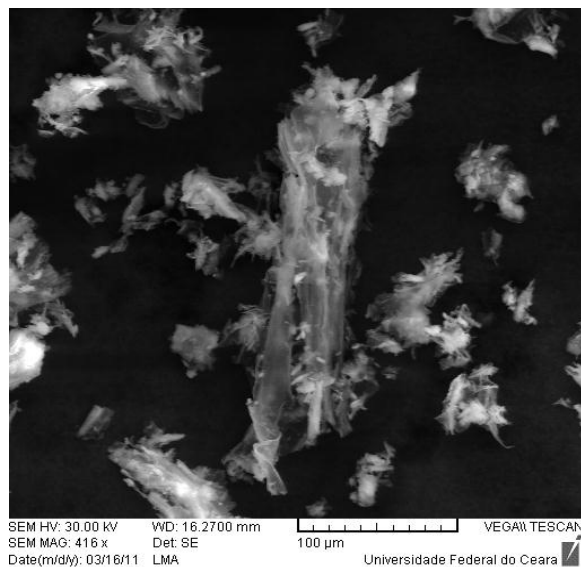
Segundo Tarawou; Junior e Vicente (2007), a biomassa do aguapé apresenta muitos poros e que sua superfície possui um caráter mais básico, indicando que ela pode adsorver corantes catiônicos com mais afinidade.

As cavidades apresentada pela esfera ALG/GC facilita a penetração do adsorvato, enquanto a rugosidade apresentada pela esfera ALG/GC/Biomassa devem funcionar como defeitos na estrutura da superfície, favorecendo um aumentando da capacidade de adsorção da esfera.

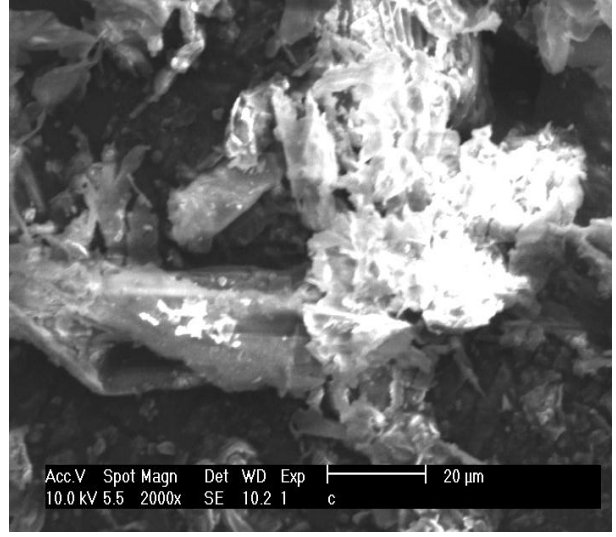
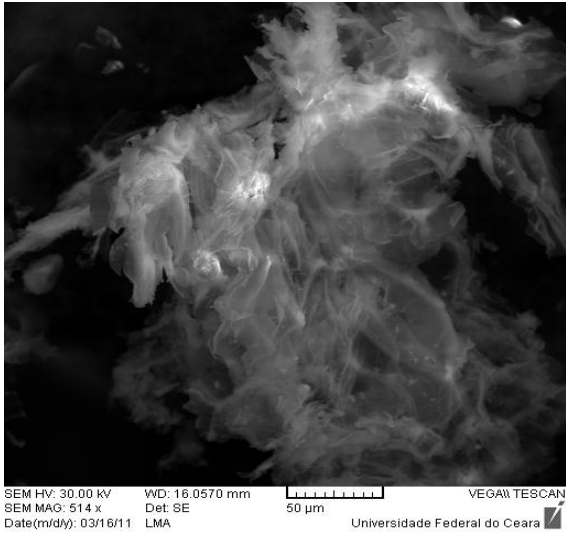
Figura 14 – Micrografia das diferentes partes do aguapé e das esferas a) Raiz b) Estolão c) Rizoma d) Pecíolo e) ALG/GC f) ALG/GC/Biomassa.



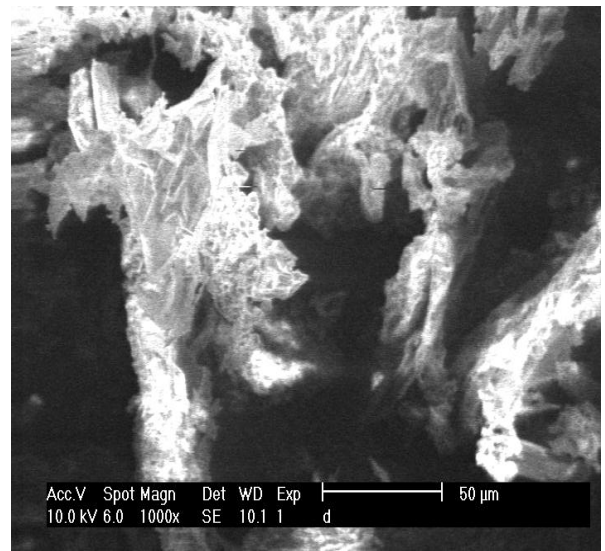
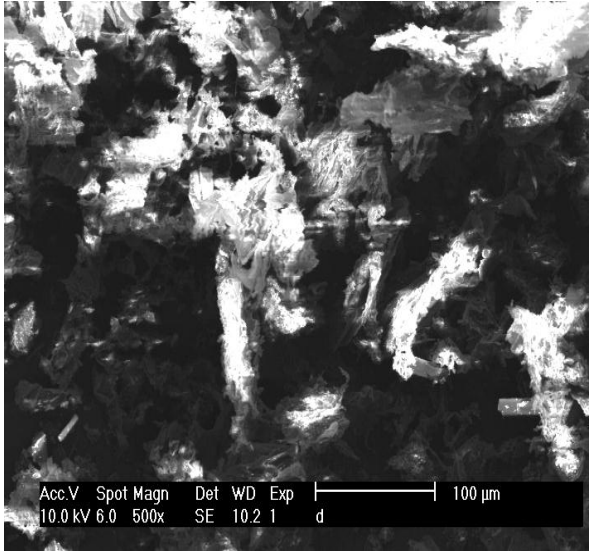
(a)



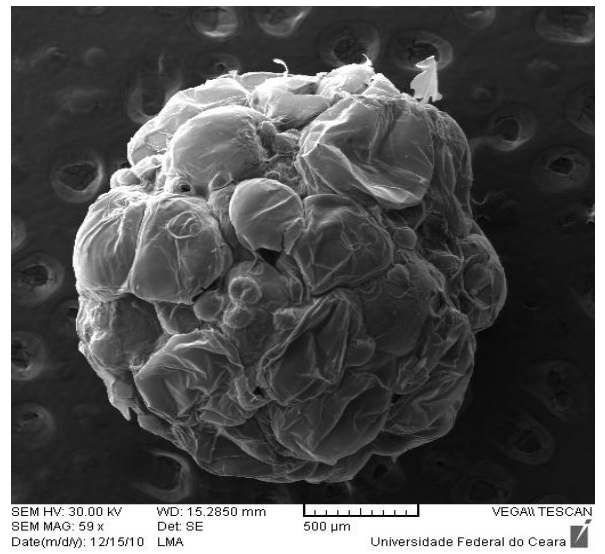
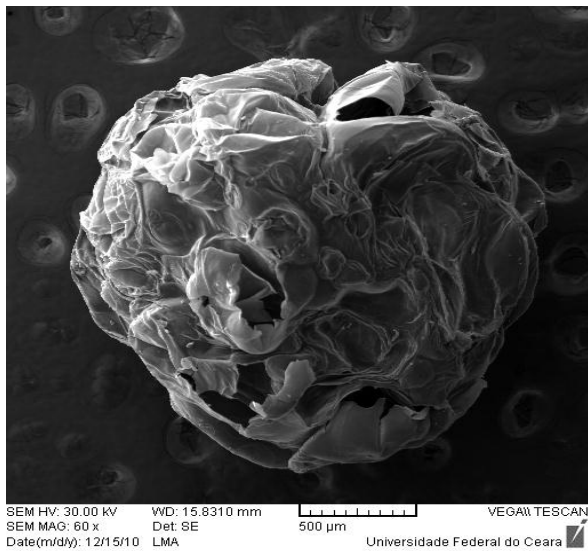
(b)



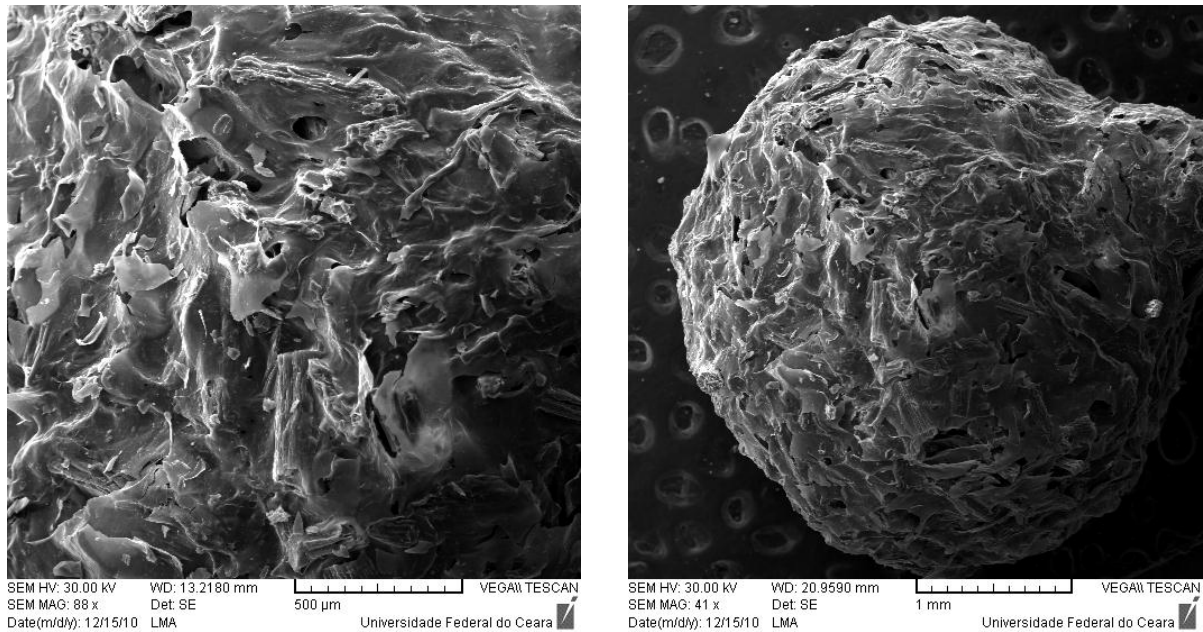
(c)



(d)



(e)



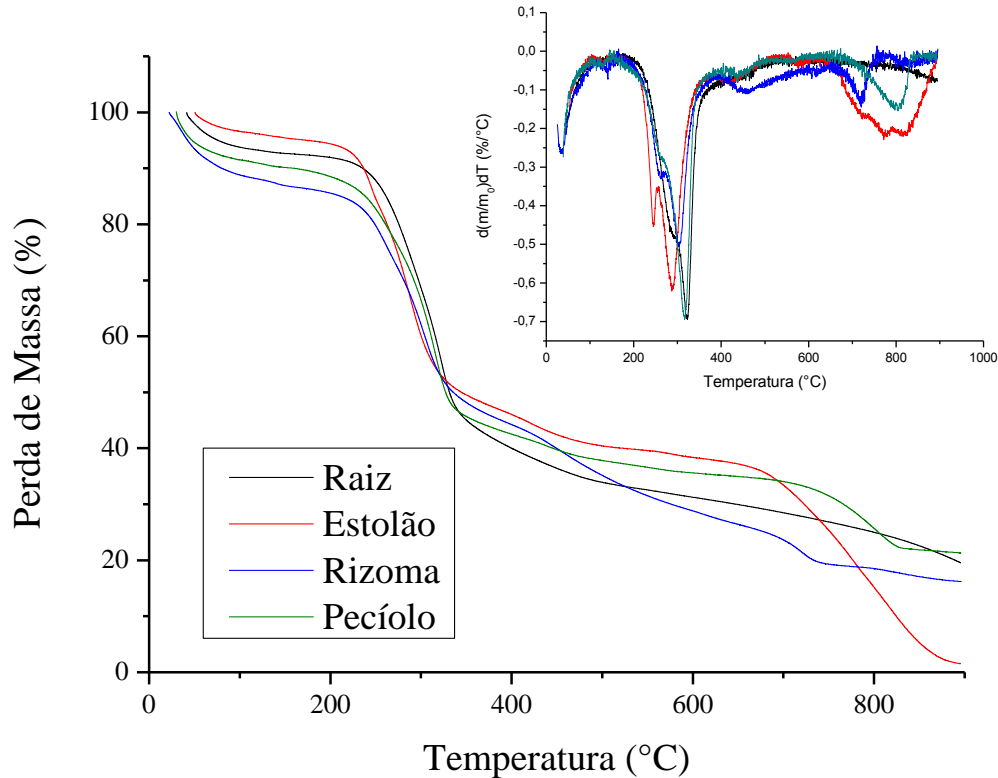
(f)

5.1.3 Análise térmica

Biomassas possuem como componentes principais polissacarídeos como a celulose e hemicelulose, além de outros polímeros orgânicos como a lignina e os principais grupos funcionais são OH, CH, C-N, CH₂OH, COOH (MARION et al, 2010; TARAWOU; JUNIOR; VICENTE, 2007). A maioria dos materiais lignocelulósicos apresenta de forma geral uma mistura de 40-80 % de celulose, 15-30 % de hemicelulose e de 10-25 % de lignina (MARION et al, 2010).

As curvas termogravimétricas (TGA) das diferentes partes do aguapé são mostradas na figura 15. O primeiro evento em todas as amostras é devido à perda de umidade residual, que seguem a ordem decrescente rizoma > peciolo > raiz > estolão. O segundo evento corresponde à degradação da hemicelulose (ZHENG et al, 2009), em torno da temperatura de 300 ° C, enquanto a celulose e lignina começa a se decompor em temperaturas acima de 300 ° C. Termogramas revelaram que partes da planta tem estabilidade na ordem: peciolo < raiz < rizoma < estolão. Acima de 700 ° C, raiz e peciolo apresentam elevado teor de cinzas.

Figura 15 – Curvas termogravimétricas das diferentes partes do aguapé a taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de N₂.



Fonte: próprio autor

Na figura 16 observamos que o primeiro evento, atribuído à evaporação da água, ocorre na faixa de 50-100 °C. Na esfera ALG/GC/Biomassa foi observado que a degradação da biomassa ocorreu praticamente na mesma faixa de temperatura da formação de carbonato de sódio na faixa de 200-300 °C. No terceiro evento houve uma diminuição na temperatura de decomposição; para a esfera de ALG/GC a carbonização das cadeias poliméricas ocorreu a 650 °C, já para a esfera encapsulada ocorreu a 350 °C. Esta redução pode ser atribuída possivelmente a interação da matriz com a biomassa.

Segundo Velings e Mestdagh (1995), a análise termogravimétrica de microesferas de alginato reticuladas com cálcio apresentaram a decomposição em três etapas, com o primeiro evento atribuído a evaporação de água, o segundo devido a formação de carbonato de sódio e o terceiro devido a carbonização das cadeias poliméricas.

As temperaturas máximas de decomposição (DTG) das partes do aguapé e das esferas e cinzas a 900 °C são mostrados na figura 15 e 16 e na tabela 1. Pode ser visto que na região a temperatura mais baixa o maior valor de DTG foi obtida para a raiz e a menor para o

estolão, enquanto em temperaturas acima de 700 ° C os valores elevados foram obtidos para a raiz e o pecíolo. Estes valores estão de acordo com o fato de a raiz e o pecíolo terem elevado teor de cinzas, maior do que o anteriormente reportado (EL-KHAIARY, 2007).

Figura 16 – Curvas termogravimétricas das esferas a taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de N₂.

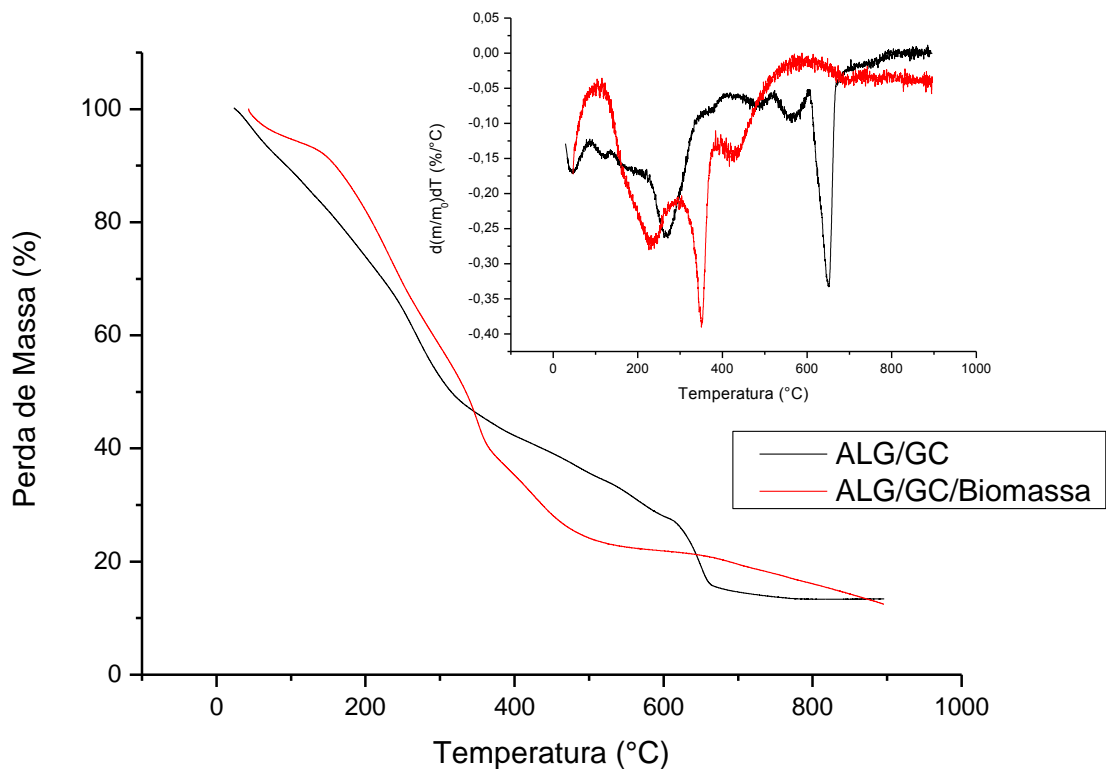


Tabela 1 – Temperaturas máximas de decomposição das diferentes partes do aguapé e esferas.

Amostra	Temperatura máxima de decomposição (°C)	Resíduo (%) à 900 °C
Raiz	322	19,59
Estolão	287	1,57
Rizoma	303	16,23
Pecíolo	316	21,30
ALG/GC	280, 580, 650	13,43
ALG/GC/ Biomassa	220, 350, 430	12,52

Fonte: próprio autor

Através dos resultados da análise termogravimétrica foi possível determinar o teor de biomassa encapsulada na esfera, encontrando um valor de aproximadamente 18 % de

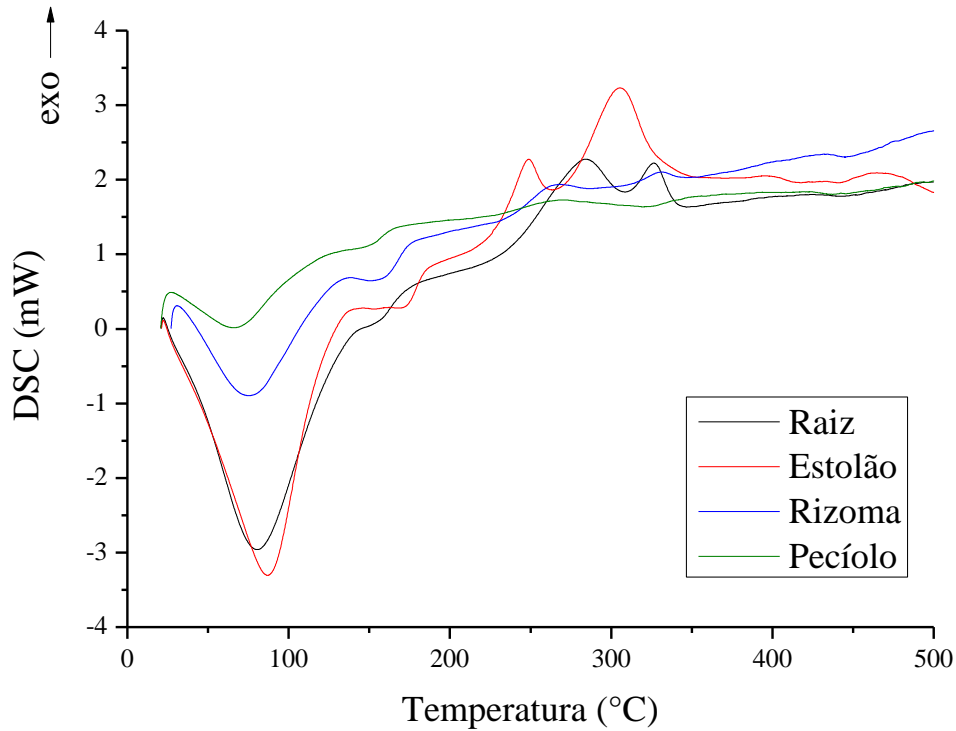
biomassa da raiz do aguapé. Tal resultado sugere que a biomassa e as cadeias poliméricas do alginato e goma do cajueiro, sofram um efeito de sinergia, potencializando o processo adsortivo.

As curvas de DSC obtidas para as diferentes partes do aguapé são mostradas na figura 17. Todas as partes do aguapé apresentam picos endotérmicos na faixa de 50 a 150 °C devido a evaporação da água. A partir da temperatura de 200 °C grande parte da decomposição foi exotérmica.

Dois picos exotérmicos foram observados para a raiz e o estolão, na faixa de temperatura de 250-350 °C. Dados semelhantes foram apresentados por Lim et al, 2008 e eventos foram atribuídos a decomposições de hemicelulose e lignina. Rizoma e pecíolo mostram picos exotérmicos muito menores.

A região de decomposição térmica de biomassa depende de seus principais componentes, ou seja, celulose, hemicelulose e lignina (MARION et al, 2010). Hemicelulose tem uma temperatura de decomposição inferior a celulose e a lignina. Picos exotérmica a temperaturas de aproximadamente 175 °C estão relacionados à degradação da hemicelulose. Picos duplos exotérmicos na faixa de 250-350 °C são atribuídas a decomposição de hemicelulose e lignina. Segundo Marion et al (2010), a decomposição de celulose começa com um pico endotérmico em torno de 300 °C e termina com picos exotérmicos próximos de 370 °C.

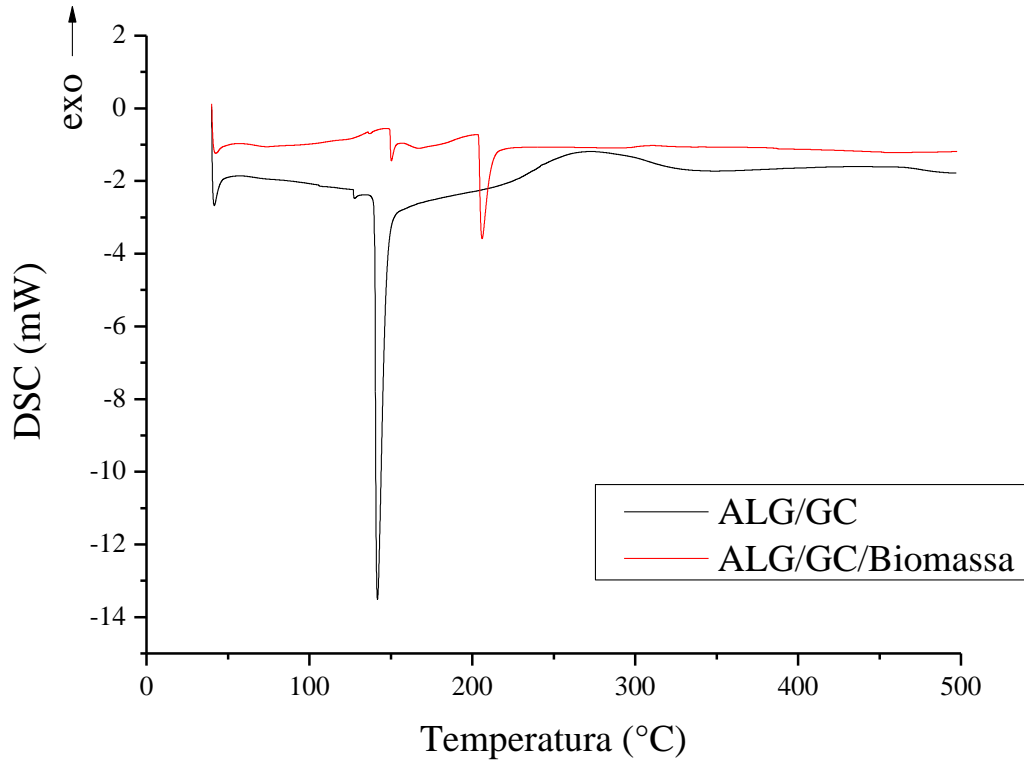
Figura 17 – Curvas de DSC para as diferentes partes do aguapé.



Fonte: próprio autor

O DSC das esferas é apresentado na figura 18. Observamos picos endotérmicos em torno de 50 °C referente à perda de água, característico dos polissacarídeos (GC e ALG). As esferas de ALG/GC apresentam um pico endotérmico referente a fusão na temperatura de 142 °C, devido à reticulação do alginato com íons cálcio, com a formação da estrutura de “egg-box”. As esferas ALG/GC/Biomassa apresentaram um deslocamento ainda maior na temperatura de fusão em 205 °C, pois a matriz (ALG/GC) provavelmente interagiu com as hidroxilas dos polissacarídeos presentes na raiz do aguapé, aumentando assim suas forças intermoleculares.

Figura 18 – Curvas de DSC para as esferas.



Fonte: próprio autor

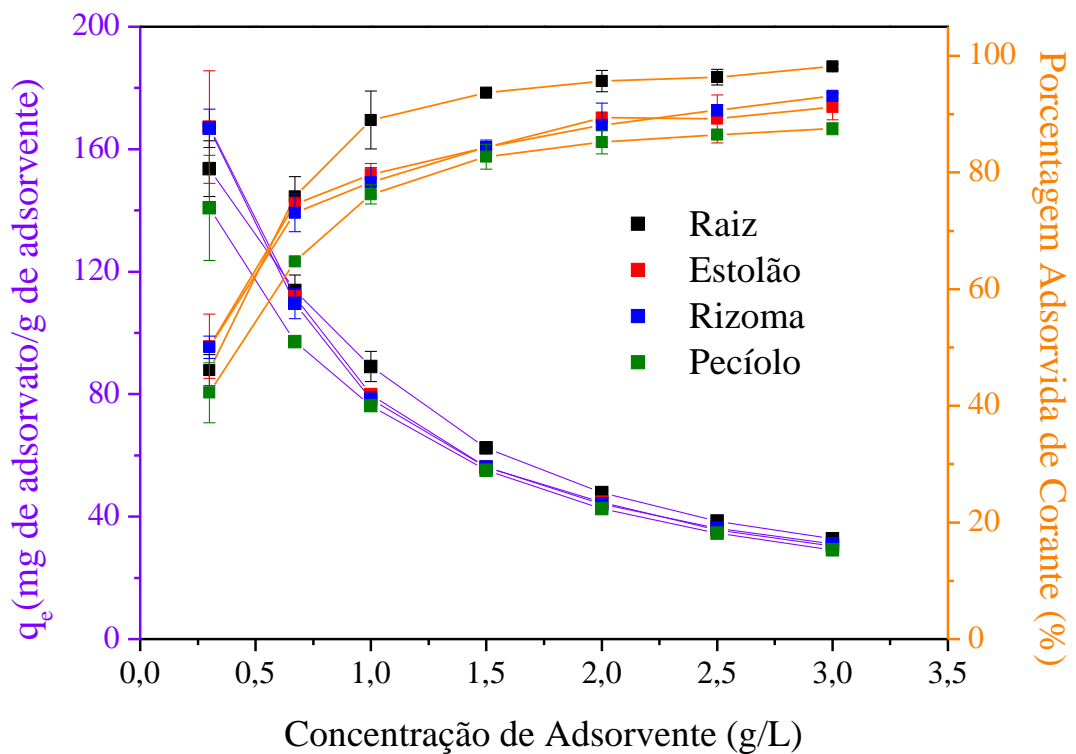
5.2 Estudos de adsorção

5.2.1 Efeito da dosagem

Os efeitos da dosagem das diferentes partes do aguapé utilizados na remoção do corante são mostrados na figura 19. A concentração do adsorvato diminuiu com o aumento da concentração de adsorvente no intervalo de 0,3 – 3,0 g/L, isso se deve provavelmente a interação das partículas, tais como agregação, resultado da alta concentração de adsorvente (SHUKLA et al, 2002). Tais agregações podem resultar numa diminuição da área superficial do adsorvente, resultando assim num aumento do caminho difusional (PERLINGER; EISENREICH, 1991). Porém a porcentagem de corante adsorvido aumentará com o aumento da concentração de biomassa, porque quanto maior a quantidade de biomassa maior será a quantidade de sítios de adsorção disponíveis (OFOMAJA; HO, 2007), resultando assim num aumento da adsorção. A adsorção máxima foi observada para a raiz chegando a 98 %.

Em média na concentração acima de 2,0 g/L de adsorvente foi alcançado um equilíbrio de adsorção de corante. Os valores posteriores tiveram pequena variação. Assim, a concentração de adsorvente escolhida para experimentos posteriores foi 2,0 g/L.

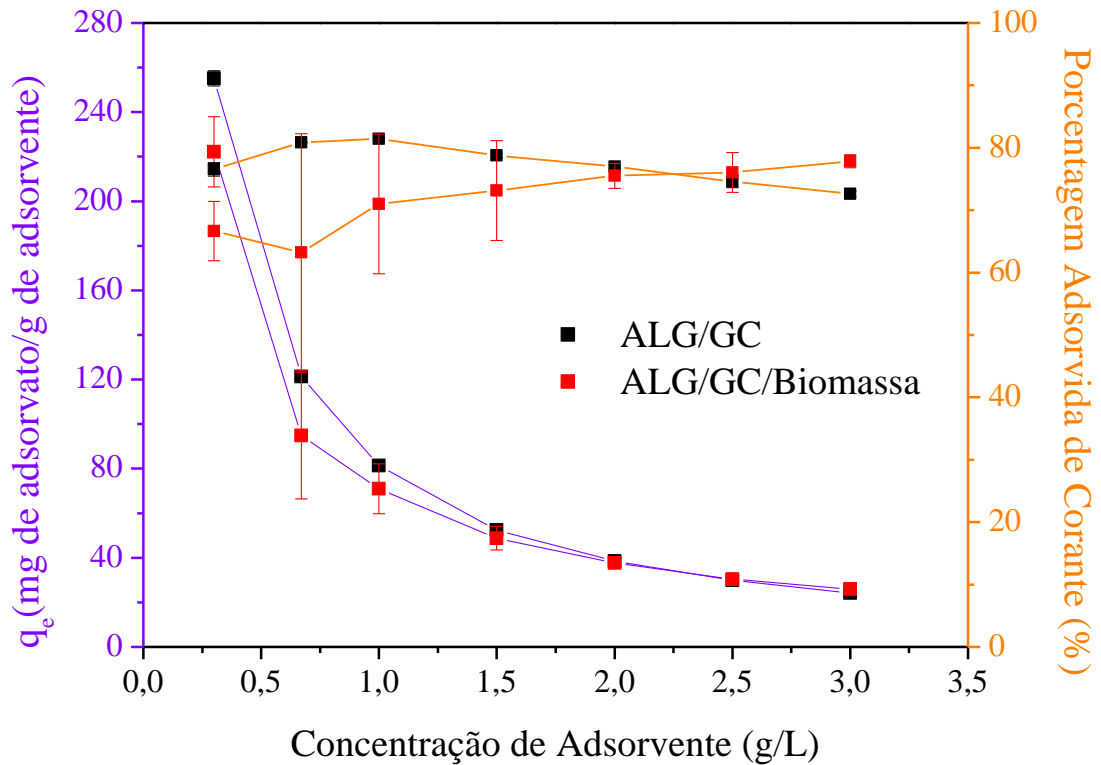
Figura 19 – Efeito da dosagem na adsorção do Azul de Metileno com biomassa do aguapé (concentração de corante: 100 mg/L; tamanho da partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24h; pH 6,5-7,0; 25°C).



Fonte: próprio autor

Os efeitos da dosagem das esferas de alginato utilizados na remoção do corante são mostrados na figura 20. As esferas apresentaram o mesmo comportamento observado na dosagem da biomassa do aguapé, porém observa-se que em baixas concentrações de adsorvente a capacidade adsorvida é maior, mas em concentrações maiores o equilíbrio é estabelecido com valores similares. A adsorção máxima foi observada para a esfera ALG/GC/Biomassa chegando a 78 %.

Figura 20 – Efeito da dosagem na adsorção do Azul de Metileno com esferas de alginato (concentração de corante: 100 mg/L; tamanho da partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24h; pH 6,5-7,0; 25°C).



Fonte: próprio autor

De acordo com a tabela 2 podemos observar que no aguapé a adsorção máxima foi observada para a raiz e nas esferas a ALG/GC/Biomassa foi maior.

Tabela 2 – Capacidades de adsorção no efeito da dosagem.

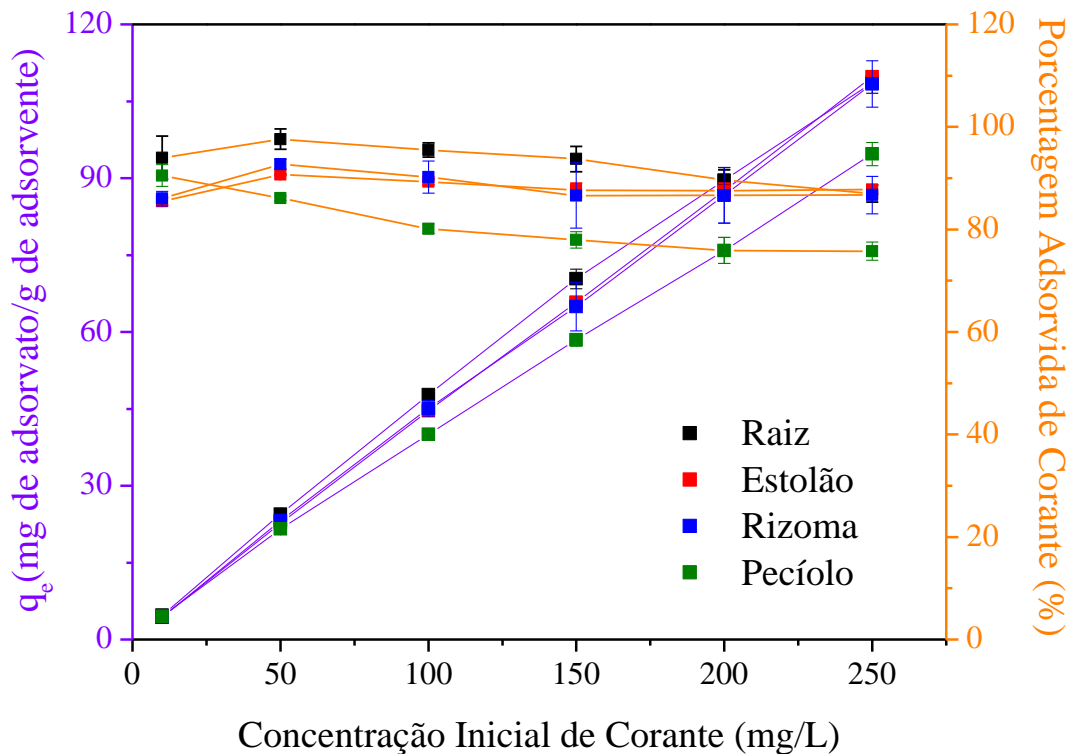
Biosorventes	Varição de q_e (mg/g)	Varição da % Adsorvida de Corante
Raiz	153,6 – 32,7	46,1 – 98,2
Estolão	167,2 – 30,4	50,2 – 91,3
Rizoma	166,8 – 31,0	50,1 – 93,2
Pecíolo	140,8 – 29,2	42,3 – 87,5
ALG/GC	255,1 – 24,2	76,6 – 72,6
ALG/GC/Biomassa	222,2 – 25,9	66,7 – 77,9

Fonte: próprio autor

5.2.2 Influência da concentração inicial de corante

Foram investigadas as influências da concentração de corante em relação à capacidade de adsorção e a porcentagem adsorvida, conforme mostrado nas figuras 21 e 22. Quando a concentração de corante foi aumentada de 10 a 250 mg/L, a quantidade adsorvida de corante por grama de adsorvente aumentou, porém a porcentagem adsorvida diminuiu.

Figura 21 – Influência da concentração do corante azul de metileno com biomassa de aguapé como adsorvente (concentração de adsorvente: 2 g/L; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h; pH 6,5-7,0; 25°C).

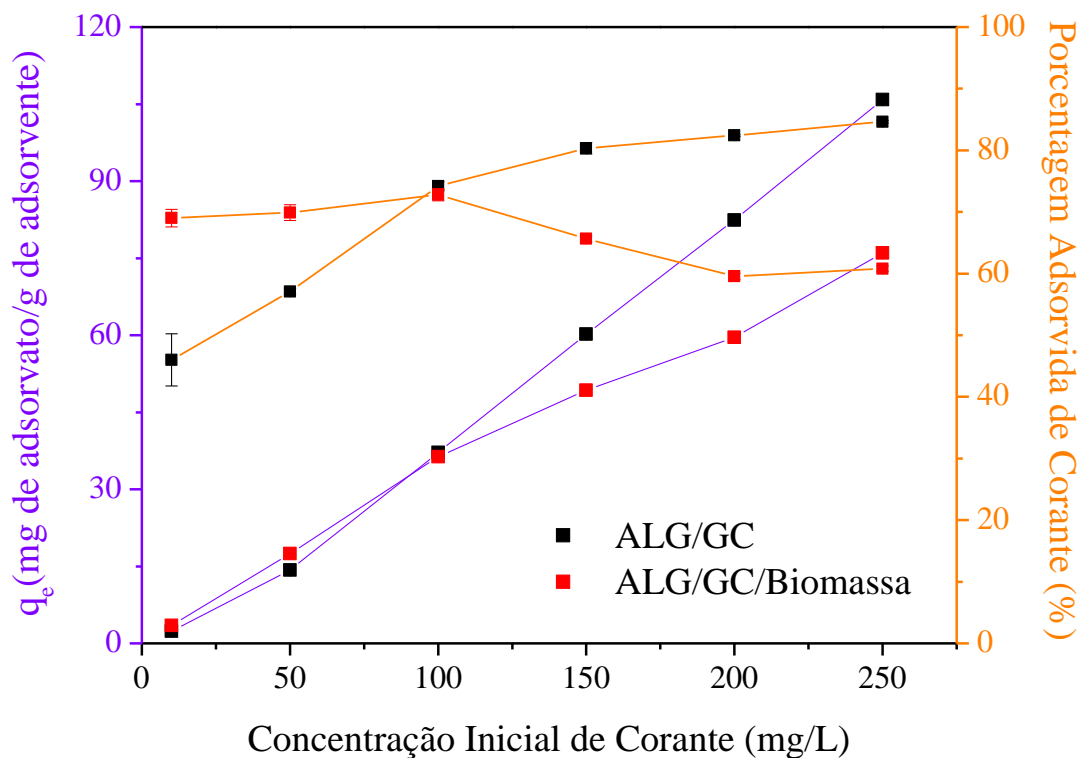


Fonte: próprio autor

Em baixa concentração inicial de corante, existem poucas moléculas do adsorvato, por esse motivo é provável que muitos sítios do adsorvente não sejam ocupados por tais moléculas, porém conforme aumenta a concentração inicial do corante, aumenta também o número de sítios ocupados até um determinado ponto no qual ocorre a saturação da superfície do adsorvente, ou seja, o equilíbrio. A partir desta saturação não são observadas variações significativas dos valores da porcentagem adsorvida.

Em concentrações menores de corante a porcentagem adsorvida é maior porque provavelmente a biomassa é capaz de adsorver grande quantidade de moléculas do corante, no entanto em concentrações maiores de corante os sítios de adsorção tornam-se progressivamente ocupados, reduzindo assim a porcentagem de corante adsorvido (TARAWOU; JUNIOR; VICENTE, 2007).

Figura 22 – Influência da concentração do corante azul de metileno com esferas de alginato como adsorvente (concentração de adsorvente: 2 g/L; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h; pH 6,5-7,0; 25°C).



Fonte: próprio autor

De acordo com a tabela 3, observa-se que a biomassa do aguapé em concentrações elevadas de corante, apresenta uma menor capacidade de adsorção para o pecíolo, já para as esferas a ALG/GC/Biomassa, tem menor valor.

Tabela 3 – Capacidades de adsorção na influência da concentração inicial de corante.

Biosorventes	Varição de q_e (mg/g)	Varição da % Adsorvida de Corante
Raiz	4,7 – 108,7	94,0 – 87,0
Estolão	4,3 – 109,8	85,5 – 87,8
Rizoma	4,3 – 108,4	86,0 – 86,7
Pecíolo	4,6 – 94,7	90,5 – 75,8
ALG/GC	2,4 – 105,9	46,0 – 84,7
ALG/GC/Biomassa	3,5 – 76,0	69,0 – 60,8

Fonte: próprio autor

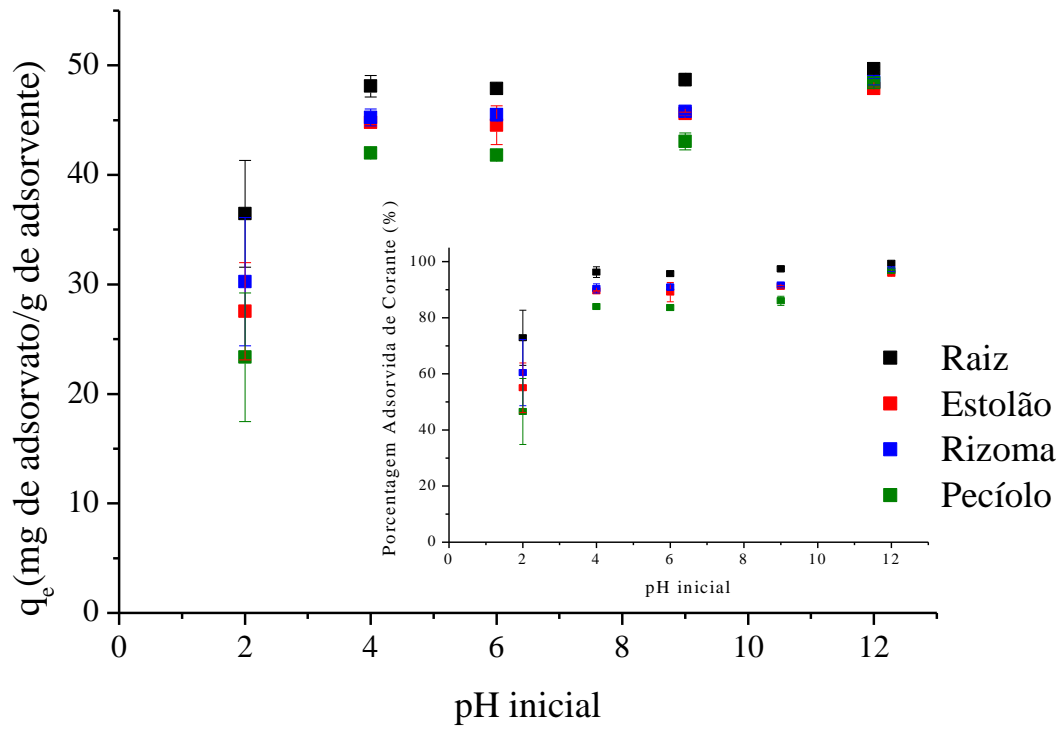
Tendências semelhantes são reportadas na literatura, como a remoção do corante direto vermelho e ácido azul brilhante por casca de banana mostrando que q_e aumenta com a concentração inicial de corante (NAMASIVAYAM; PRABHA; KUMUTHA, 1998). O mesmo ocorre na remoção dos corantes básicos violeta 14 e verde brilhante 4 em resina de turfa modificada (SUN; YANG, 2003). Gong et al, 2005, utilizando cascas de amendoim, observou que com o aumento da concentração do corante azul de metileno a porcentagem de corante adsorvido diminuiu na faixa de 95,97 – 62,11 %, demonstrando assim, similaridade nos resultados.

5.2.3 Efeito do pH inicial

O pH é um dos fatores mais importantes na adsorção de soluções aquosas, pois afeta diretamente a carga da superfície dos adsorventes e o grau de ionização dos adsorvatos, contribuindo assim para a ionização de grupos funcionais nos sítios de adsorção da superfície do adsorvente (DOGAN; ABAK; ALKAN, 2009).

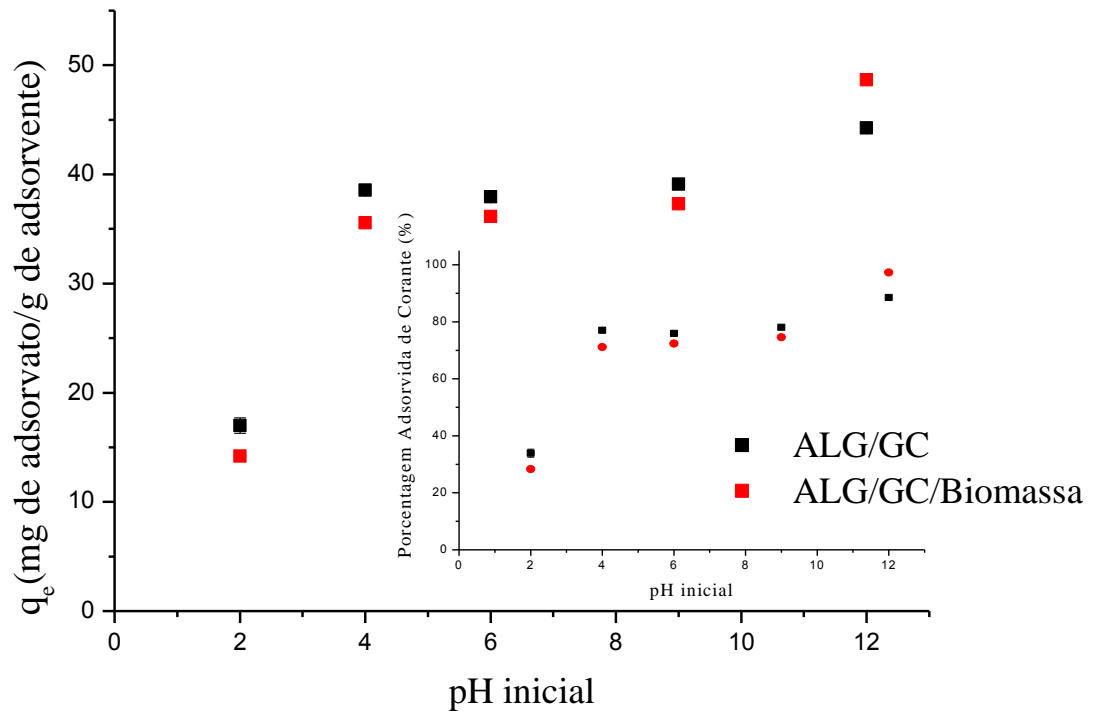
Os efeitos do pH inicial sobre as porcentagens de adsorção de corantes foram investigados numa escala de valores de pH 2 a 12. Como mostrado na figura 23, em meio ácido a adsorção é mínima para todas as partes do aguapé chegando a 23,4 mg/g para o pecíolo e 36,5 mg/g para a raiz, que corresponde a 46,6 % para o pecíolo e 72,9 % para a raiz. Em pH básico a adsorção é máxima para todas as partes do aguapé, chegando a 49,7 mg/g para a raiz que corresponde a 99,4 %. Na figura 24 também foi observada uma menor adsorção em meio ácido e maior em meio básico, chegando a 48,7 mg/g para o ALG/GC/Biomassa que equivale a 97,4 %.

Figura 23 – Efeito do pH inicial na adsorção do corante azul de metileno com biomassa de aguapé como adsorvente (concentração de adsorvente: 2 g/L; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h).



Fonte: próprio autor

Figura 24 – Efeito do pH inicial na adsorção do corante azul de metileno com esferas de alginato como adsorvente (concentração de adsorvente: 2 g/L; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h).



Fonte: próprio autor

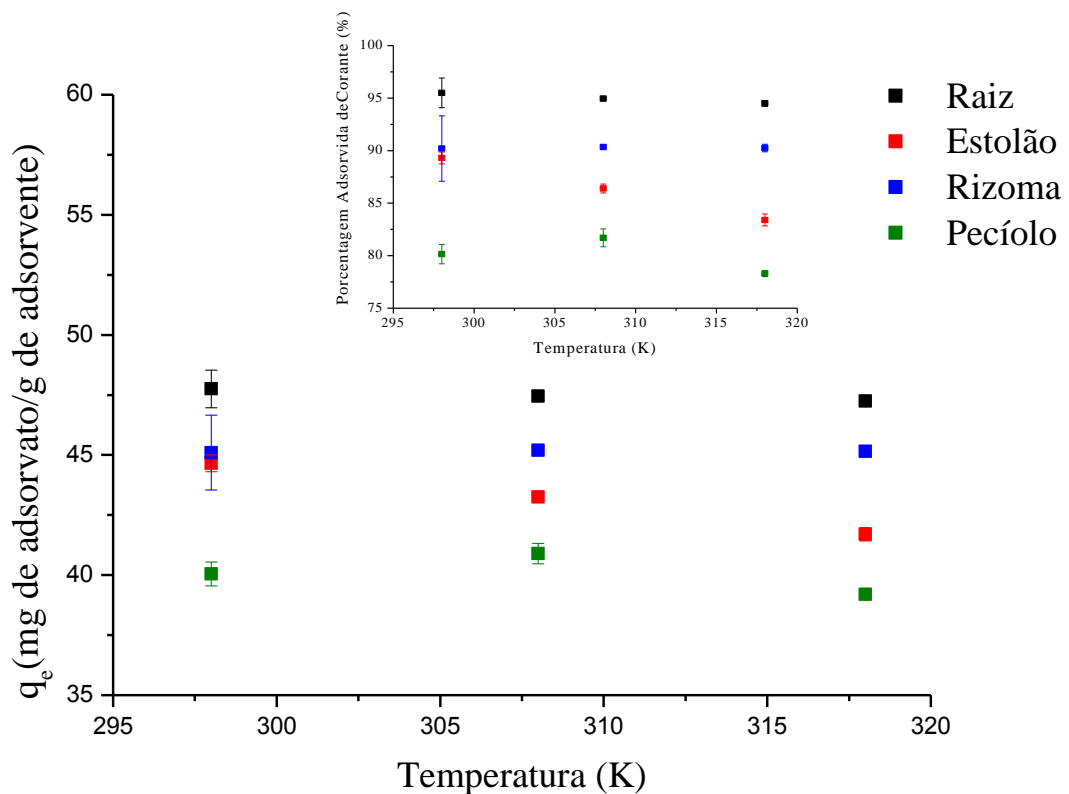
É provável que a baixa adsorção do azul de metileno em baixos valores de pH indique a formação de carga positiva sobre o adsorvente, impedindo assim a adsorção do corante. Além disso, devido à repulsão eletrostática entre os cátions positivamente carregados do corante, a adsorção do azul de metileno pode ter diminuído em baixos valores de pH ou pode ter ocorrido uma competição entre os íons H^+ e os íons protonados do corante nos sítios de adsorção (MITTAL, 2006; HAMEEDA; EL-KHAIARYB, 2008).

Segundo Tarawou, Junior e Vicente (2007), utilizando o aguapé na adsorção do corante vermelho de metila, observou-se uma melhor adsorção em meio básico, atingindo os melhores valores em $pH = 8$.

5.2.4 Efeito da temperatura

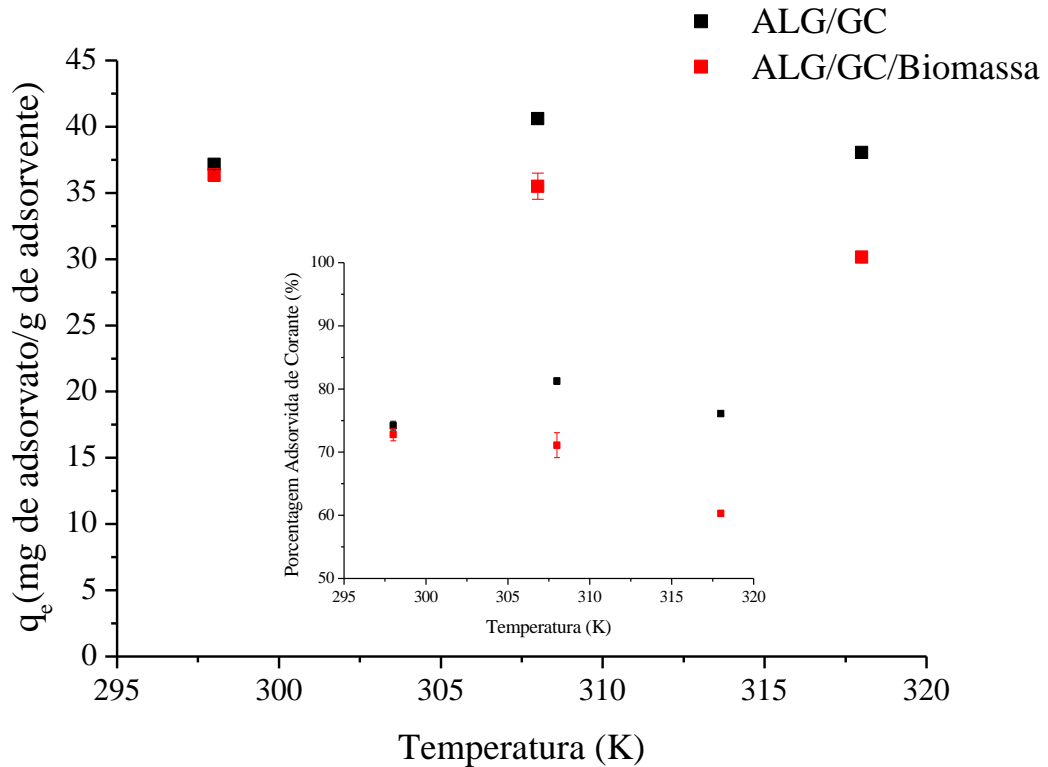
O efeito da temperatura na adsorção do azul de metileno utilizando como adsorvente as diferentes partes do aguapé numa faixa de temperatura de 298 – 318 K são mostrados na figura 25 e das esferas de alginato na figura 26. A partir delas podemos concluir que em temperaturas acima de 310 K ocorre uma diminuição significativa de q_e (mg/g) para o estolão e pecíolo e para as esferas ALG/GC e ALG/GC/Biomassa. Para a raiz e o rizoma a adsorção praticamente não variou. Para o estolão e a esfera ALG/GC/Biomassa o processo foi melhor em menores temperaturas.

Figura 25 – Efeito da temperatura na adsorção do azul de metileno com diferentes partes do aguapé (concentração de corante: 100 mg/l; concentração de adsorvente: 2 g/l; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h).



Fonte: próprio autor

Figura 26 – Efeito da temperatura na adsorção do azul de metileno com esferas de alginato (concentração de corante: 100 mg/l; concentração de adsorvente: 2 g/l; tamanho de partícula: 60 mesh; tempo de contato: 24 h).



Fonte: próprio autor

Estudos de adsorção do corante azul de metileno em diatomita mostram que o aumento da temperatura promove um aumento da capacidade máxima de adsorção de equilíbrio e segundo os autores, isto se deve em decorrência do aumento do coeficiente de difusão intrapartícula (AL-GHOUTI et al, 2005).

Khatti e Singh, (2000), verificaram que o aumento da temperatura na adsorção do corante cristal violeta em serragem afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorvato e que, se a solubilidade do adsorvato aumenta com o aumento da temperatura, o potencial químico diminui, provocando assim uma redução na adsorção.

Nos estudos da adsorção do azul de metileno, com fibras de luffa cylindrica como bioadsorvente constata-se que a temperatura média de adsorção para o equilíbrio não é significativa, pois com a variação da temperatura observa-se uma pequena variação na adsorção do corante (DEMIR et al, 2008).

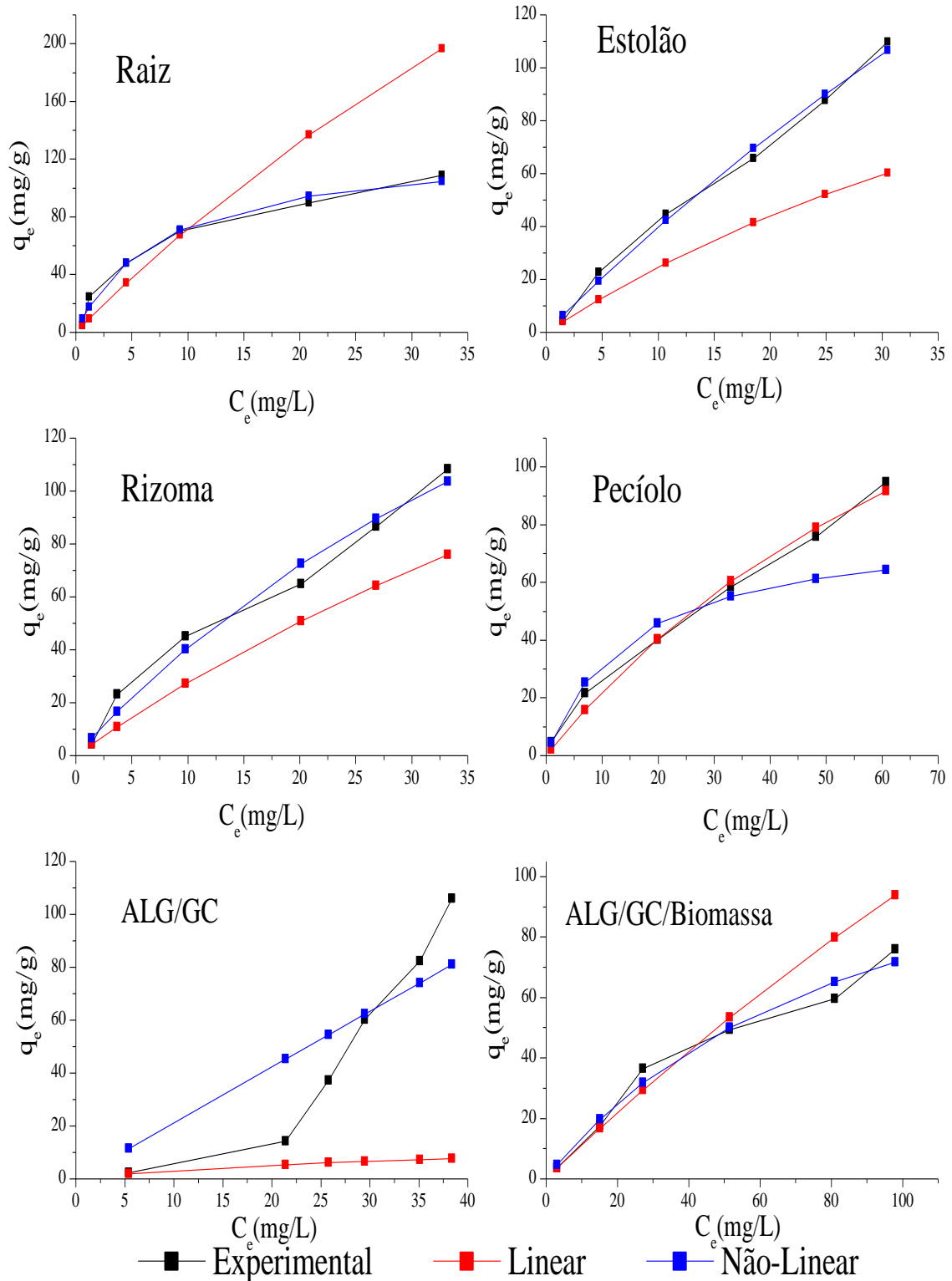
5.3 Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio do adsorvato no adsorvente e na solução. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa máxima da capacidade de adsorção (FERNANDES, 2005).

Através dos experimentos de adsorção realizados a 25, 35 e 45 °C foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio e, conseqüentemente, a concentração da solução no equilíbrio. Com esses dados foi possível obter as isotermas de adsorção para as mesmas temperaturas e aplicá-los aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET. Os parâmetros das isotermas foram calculados por análise de regressão linear e não-linear, juntamente com a função de erro (SSE). Os modelos lineares e não-lineares foram comparados utilizando o valor de R^2 como referência.

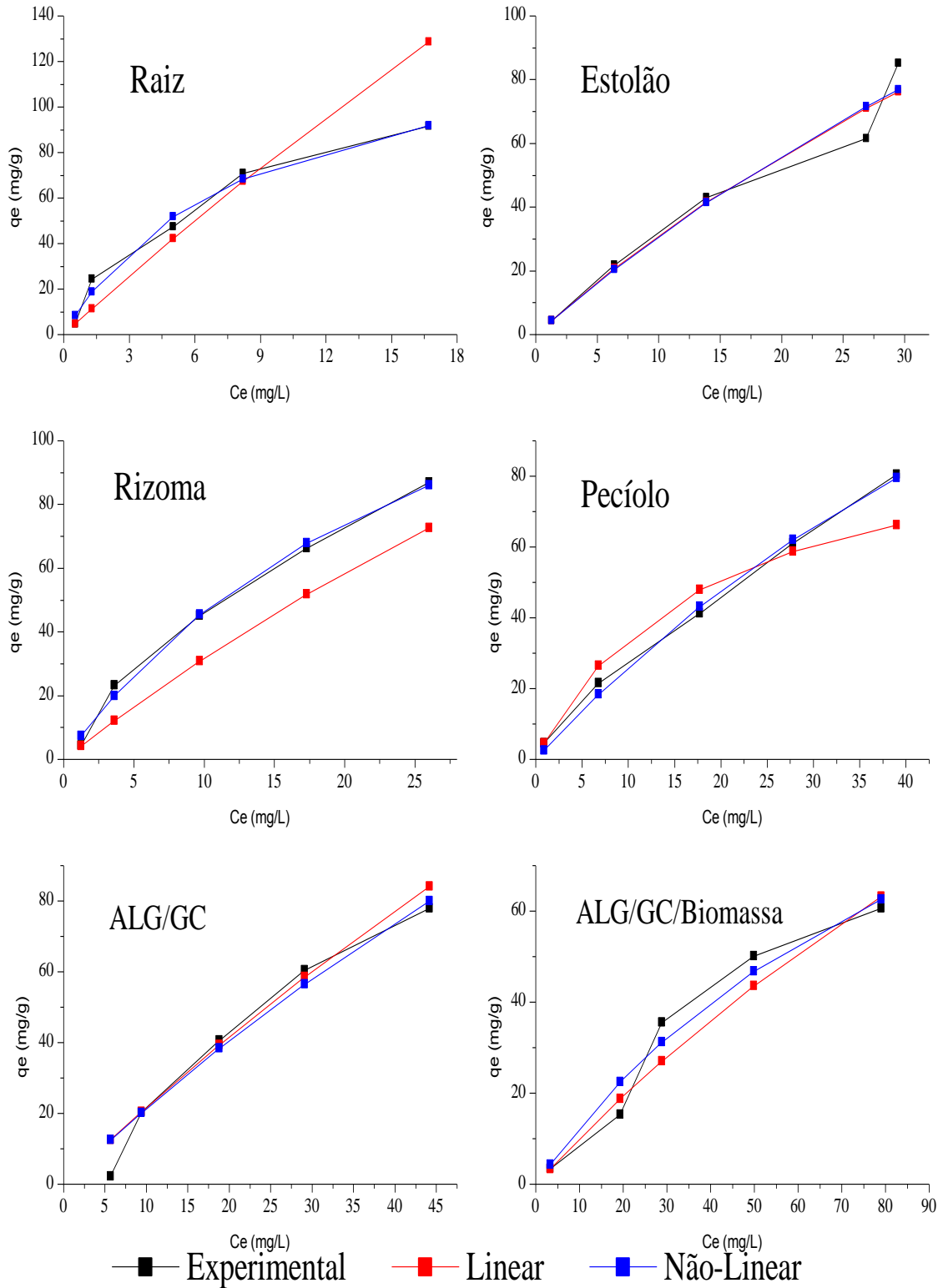
As figuras 27, 28 e 29 mostram a comparação do modelo linear e não-linear para a isoterma de Langmuir a 25, 35 e 45°C, respectivamente, para os diferentes biossorventes e os parâmetros de Langmuir calculados por análise de regressão linear e não linear juntamente com a função de erro são listados na tabela 4.

Figura 27 – Comparação da isoterma de adsorção de Langmuir utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 25°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



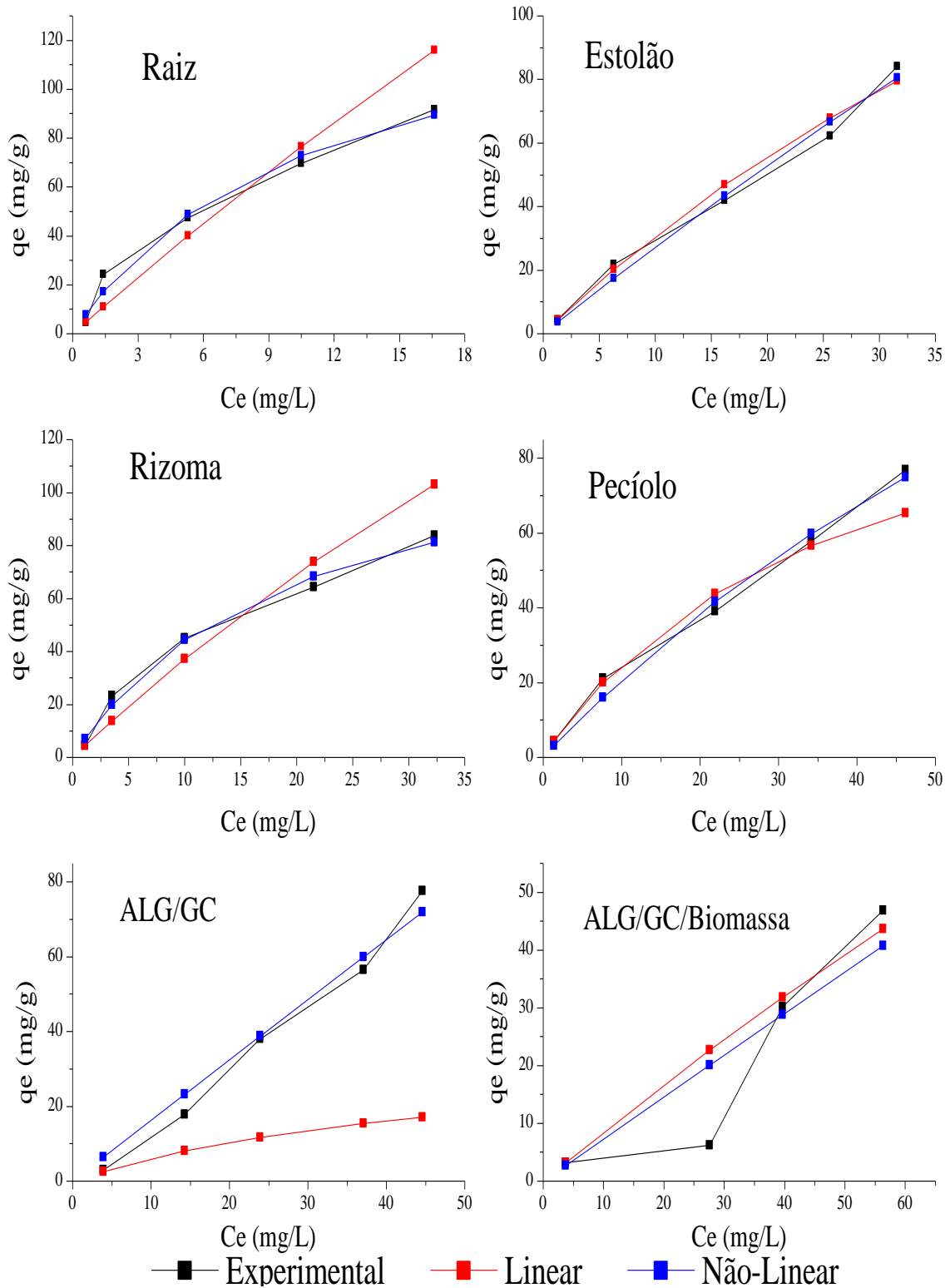
Fonte: próprio autor

Figura 28 – Comparação da isoterma de adsorção de Langmuir utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 35°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



Fonte: próprio autor

Figura 29 – Comparação da isoterma de adsorção de Langmuir utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 45°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



Fonte: próprio autor

Tabela 4 – Parâmetros para o modelo linear e não-linear da isoterma de Langmuir a 25, 35 e 45°C para os diferentes bioissorventes.

Temperatura	Modelo	Parâmetros	Bioissorventes					
			Raiz	Estolão	Rizoma	Pecíolo	ALG/GC	ALG/GC/Biomassa
25°C	Linear	$q_{m\acute{a}x}(mg/g)$	819,7	202,4	305,8	80,0	15,8	588,2
		$k_L (L/mg)$	0,0096	0,014	0,0099	0,067	0,024	0,0019
		R^2	0,995	0,998	0,997	0,996	0,996	0,998
		SSE	10421,8	4762,3	2233,8	1198,8	19213,7	792,7
	Não-Linear	$q_{m\acute{a}x}(mg/g)$	129,0	603,7	301,4	239,3	16698,7	138,4
		$k_L (L/mg)$	0,1312	0,007	0,0157	0,010	0,0001	0,0109
		R^2	0,985	0,993	0,979	0,989	0,745	0,979
		SSE	110,7	50,8	159,1	62,4	2032,2	76,2
35°C	Linear	$q_{m\acute{a}x}(mg/g)$	1030,9	292,4	367,6	96,9	531,9	273,9
		$k_L (L/mg)$	0,0085	0,012	0,0095	0,055	0,0042	0,0037
		R^2	0,999	0,999	0,998	0,999	0,996	0,994
		SSE	1576,4	176,8	744,5	279,1	152,5	130,9
	Não-Linear	$q_{m\acute{a}x}(mg/g)$	137,0	322,1	183,8	267,2	395,8	149,0
		$k_L (L/mg)$	0,1217	0,0106	0,0339	0,0108	0,0057	0,0091
		R^2	0,985	0,956	0,994	0,994	0,964	0,962
		SSE	70,9	175,8	22,9	19,7	130,8	84,8
45°C	Linear	$q_{m\acute{a}x}(mg/g)$	1020,4	296,7	490,2	117,8	36,8	390,6
		$k_L (L/mg)$	0,0077	0,011	0,0082	0,027	0,019	0,0022
		R^2	0,998	0,999	0,998	0,999	0,993	0,999
		SSE	866,8	82,6	610,9	156,7	6149,9	284,6
	Não-Linear	$q_{m\acute{a}x}(mg/g)$	145,9	816,4	129,5	271,8	4639,7	5974,3
		$k_L (L/mg)$	0,095	0,0035	0,052	0,008	0,0003	0,0001
		R^2	0,983	0,986	0,989	0,987	0,975	0,868
		SSE	79,4	54,5	41,3	41,5	86,7	231,7

Fonte: próprio autor

A constante de Langmuir k_L está relacionada com a afinidade dos sítios de ligação e é um parâmetro necessário para calcular a entalpia de adsorção do processo. O $q_{m\acute{a}x}$ representa a quantidade máxima de corante adsorvido e foi calculado a partir da isoterma de Langmuir nas três temperaturas.

De acordo com a tabela 4 podemos observar que a capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) aumenta com o aumento da temperatura para a raiz para os modelos linear e não-linear, porém o modelo linear apresenta valores mais próximos do real pois de acordo com os gráfico da figura 27, para a raiz, podemos observar uma maior proximidade das isotermas experimental e não-linear.

O parâmetro de equilíbrio R_L calculado pela isoterma de Langmuir prevê se a adsorção é favorável ou desfavorável. O valor de R_L foi obtido para cada biossorbente utilizado no processo nas três temperaturas e os valores são apresentados nas tabelas 5. Os valores encontra-se entre 0 e 1 indicando que o processo de adsorção do corante azul de metileno sobre biomassa do aguapé e esferas de alginato a 25, 35 e 45 °C é favorável, porém quanto mais próximo de zero mais favorável será o processo.

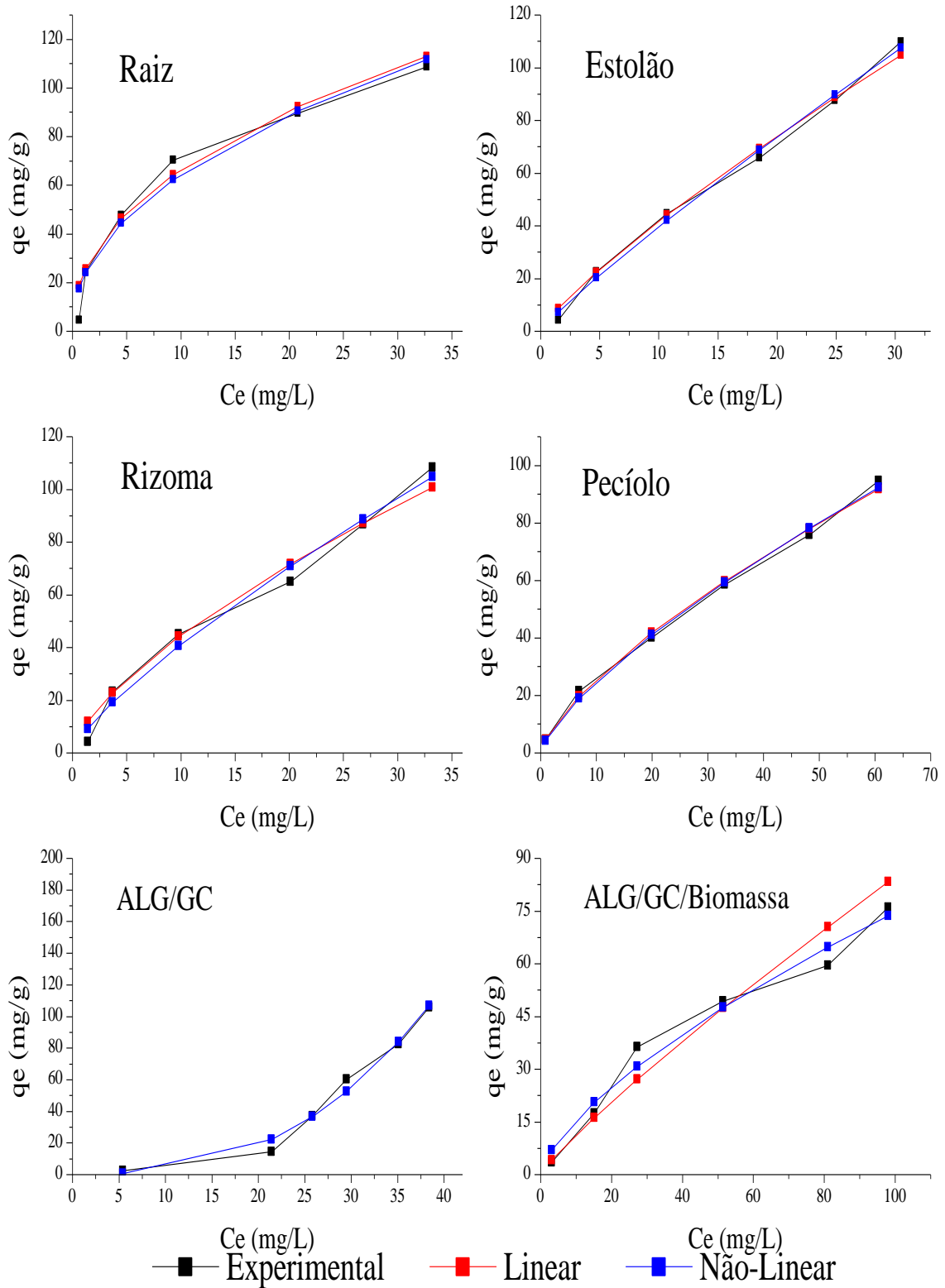
Tabela 5 – Parâmetro de equilíbrio de Langmuir a 25, 35 e 45°C para os diferentes biossorventes.

Temperatura	Parâmetro	Biossorventes					
		Raiz	Estolão	Rizoma	Pecíolo	ALG/GC	ALG/GC/ Biomassa
25°C	R_L	0,51	0,42	0,50	0,13	0,29	0,84
35°C	R_L	0,54	0,46	0,51	0,15	0,70	0,73
45°C	R_L	0,56	0,48	0,55	0,27	0,34	0,31

Fonte: próprio autor

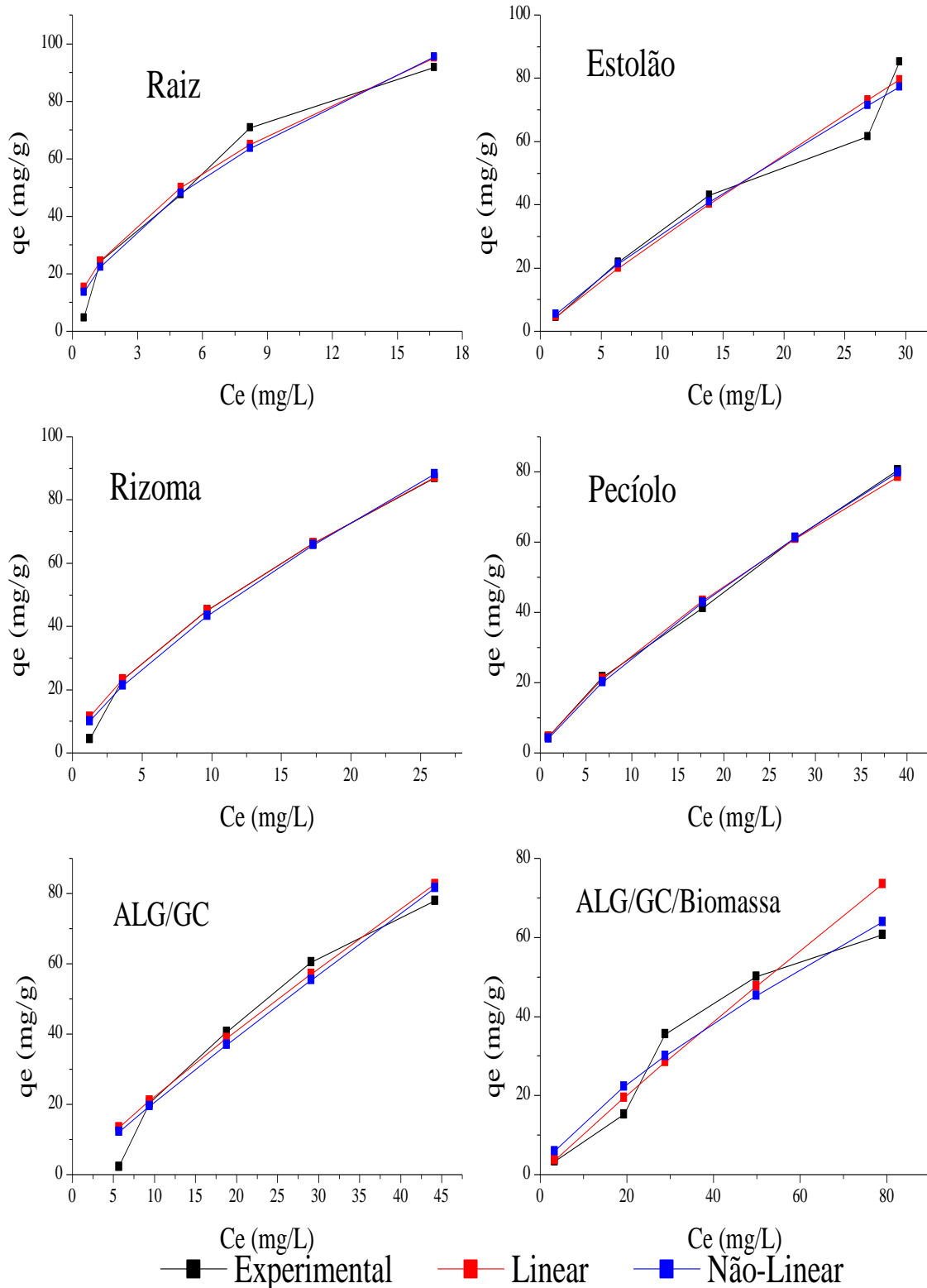
As figuras 30, 31 e 32 mostram a comparação do modelo linear e não-linear para a isoterma de Freundlich a 25, 35 e 45°C, respectivamente, para os diferentes biossorventes e os parâmetros de Freundlich calculados por análise de regressão linear e não linear juntamente com a função de erro são listados na tabela 6.

Figura 30 – Comparação da isoterma de adsorção de Freundlich utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 25°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



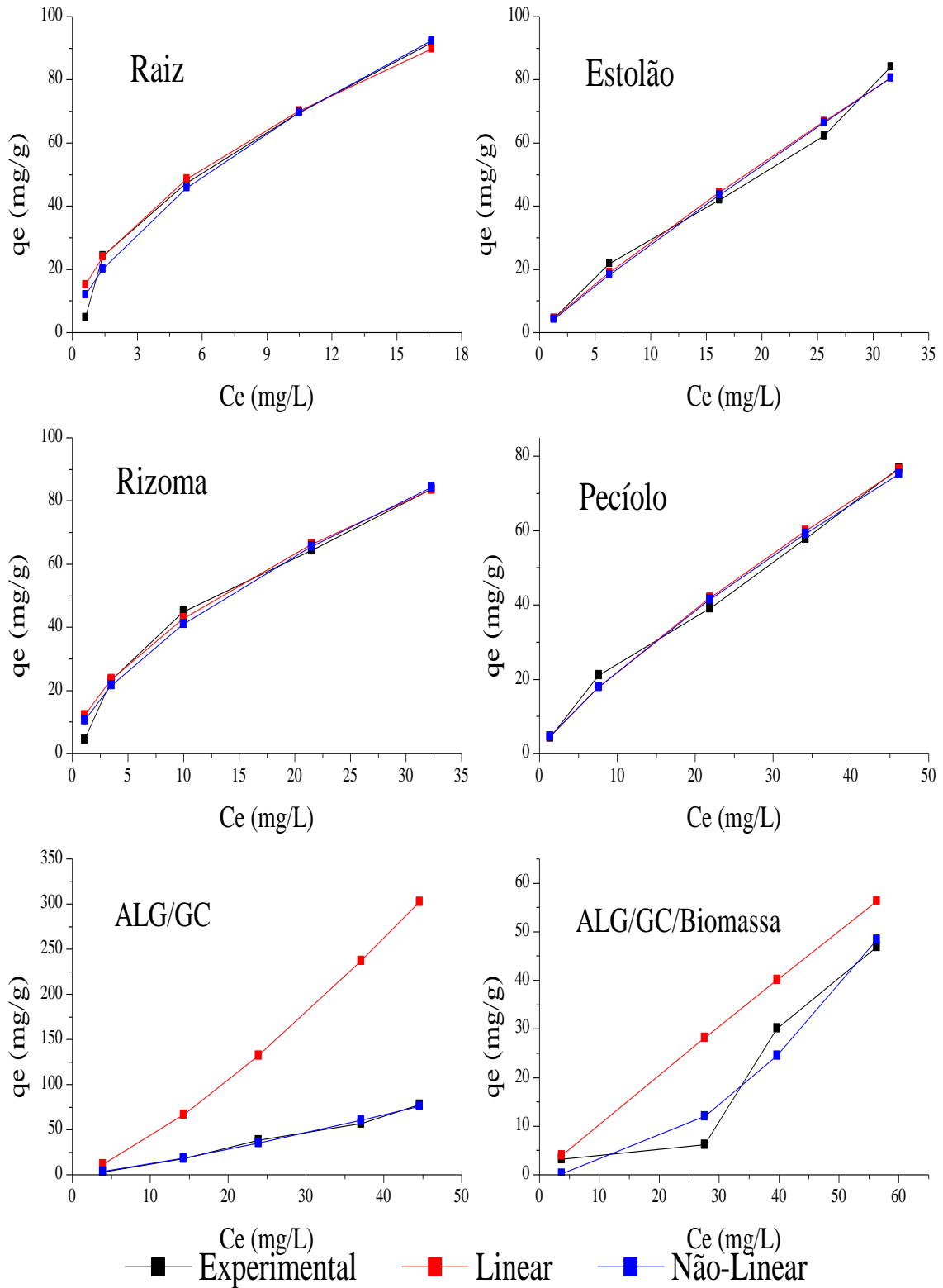
Fonte: próprio autor

Figura 31 – Comparação da isoterma de adsorção de Freundlich utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 35°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



Fonte: próprio autor

Figura 32 – Comparação da isoterma de adsorção de Freundlich utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 45°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



Fonte: próprio autor

Tabela 6 – Parâmetros para o modelo linear e não-linear da isoterma de Freundlich a 25, 35 e 45°C para os diferentes biossorventes.

Temperatura	Modelo	Parâmetros	Biossorventes					
			Raiz	Estolão	Rizoma	Pecíolo	ALG/GC	ALG/GC/Biomassa
25°C	Linear	$k_F(L/mg)$	23,6	6,3	9,5	5,1	10,5	1,5
		$1/n$	0,45	0,82	0,67	0,70	1,89	0,88
		R^2	0,987	0,995	0,985	0,997	0,992	0,970
		SSE	264,8	59,5	163,6	20,8	2,7.10 ⁸	262,9
	Não-Linear	$k_F(L/mg)$	22,2	5,1	6,9	4,6	0,005	3,26
		$1/n$	0,46	0,89	0,77	0,72	2,68	0,68
		R^2	0,968	0,994	0,985	0,996	0,984	0,975
		SSE	247,6	39,9	111,6	18,7	127,0	88,3
35°C	Linear	$k_F(L/mg)$	21,2	3,7	9,9	5,0	2,9	1,2
		$1/n$	0,53	0,90	0,67	0,75	0,88	0,94
		R^2	0,983	0,987	0,999	0,999	0,985	0,973
		SSE	162,3	179,3	49,8	8,6	166,9	240,0
	Não-Linear	$k_F(L/mg)$	19,2	4,4	8,5	4,4	2,5	2,4
		$1/n$	0,57	0,84	0,71	0,79	0,92	0,74
		R^2	0,969	0,958	0,990	0,998	0,957	0,947
		SSE	148,3	168,6	39,4	5,4	154,3	117,7
45°C	Linear	$k_F(L/mg)$	20,0	3,7	11,6	3,5	1,9	1,1
		$1/n$	0,53	0,89	0,57	0,80	1,33	0,97
		R^2	0,997	0,992	0,994	0,990	0,996	0,997
		SSE	117,1	47,9	70,3	23,6	94521,3	669,6
	Não-Linear	$k_F(L/mg)$	16,4	3,4	10,1	3,6	0,7	0,02
		$1/n$	0,61	0,92	0,61	0,79	1,23	1,94
		R^2	0,984	0,988	0,985	0,993	0,991	0,955
		SSE	73,1	46,6	58,7	21,5	28,8	77,9

Fonte: próprio autor

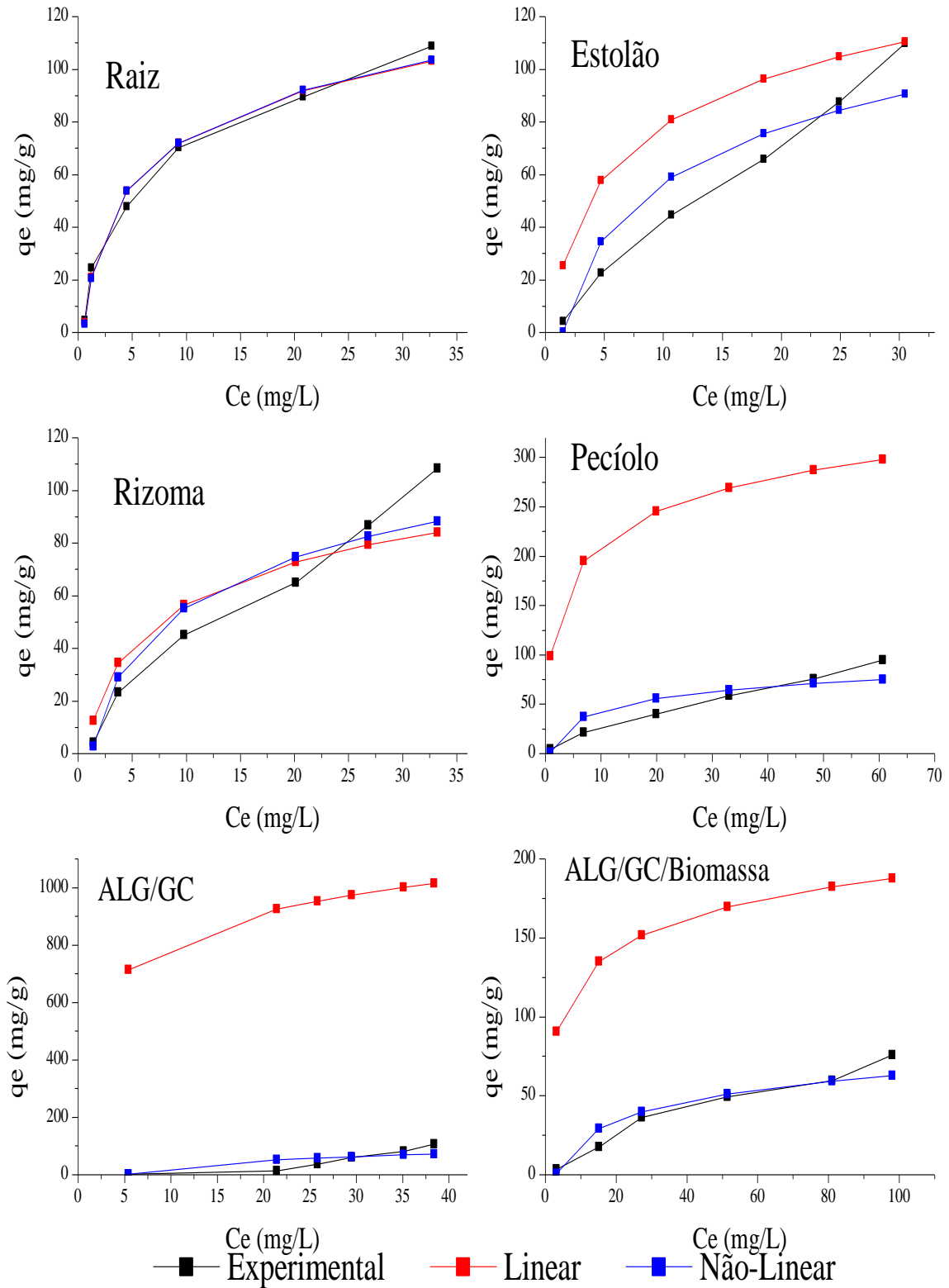
A constante $1/n$ é uma constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção, ou seja, à distribuição dos sítios ativos e determina a heterogeneidade da superfície e k_F é uma constante que determina a capacidade de adsorção de multicamada do adsorvente.

De acordo com a tabela 6 podemos observar que a constante de Freundlich $1/n$, é menor para a raiz demonstrando assim sua baixa heterogeneidade e a constante k_F é maior para a raiz nas três temperaturas demonstrando assim uma grande afinidade no processo.

As figuras 33, 34 e 35 mostram a comparação do modelo linear e não-linear para a isoterma de Temkin a 25, 35 e 45°C, respectivamente, para os diferentes biossorventes e os

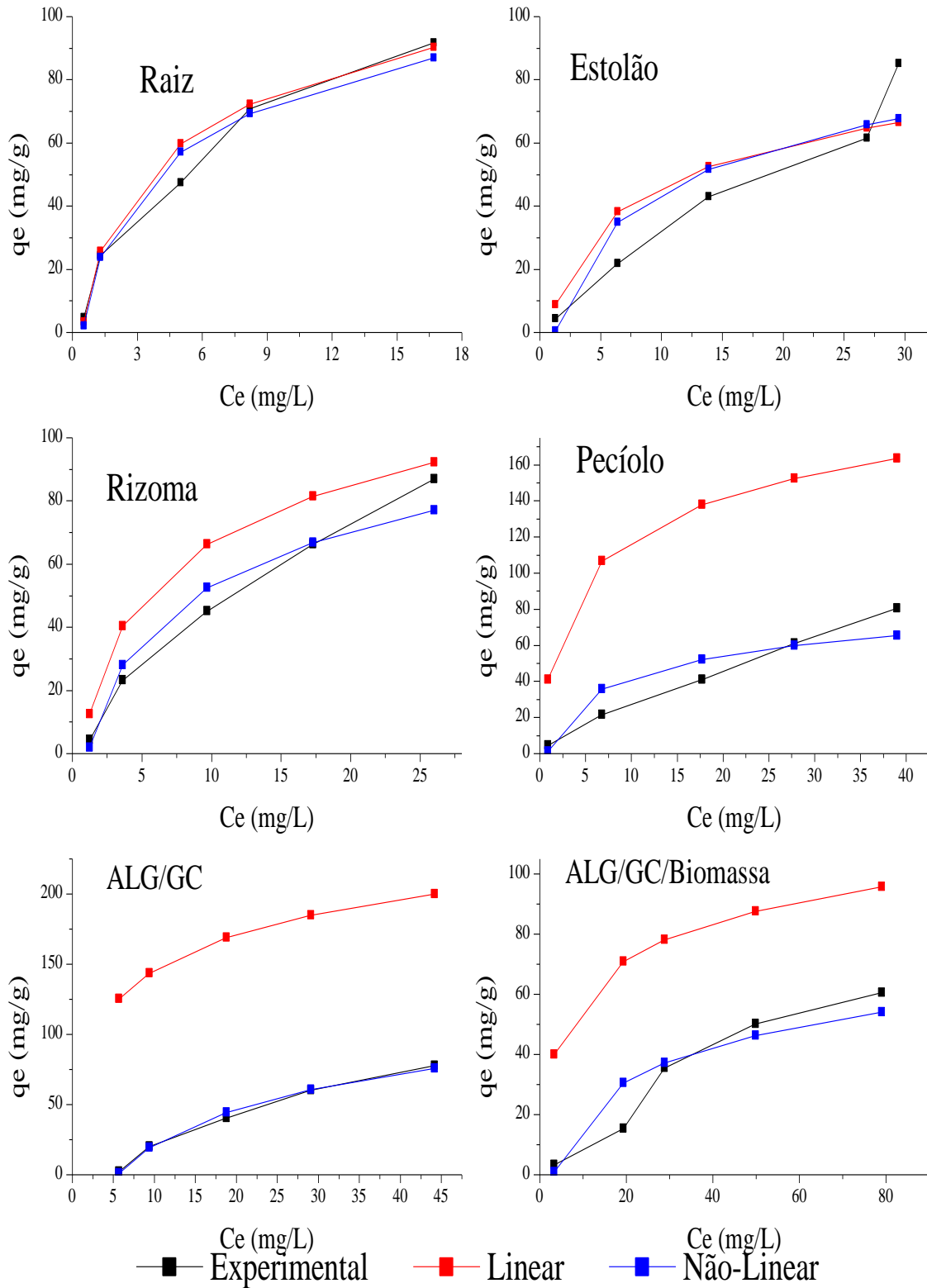
parâmetros de Temkin calculados por análise de regressão linear e não linear juntamente com a função de erro são listados na tabela 7.

Figura 33 – Comparação da isoterma de adsorção de Temkin utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 25°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



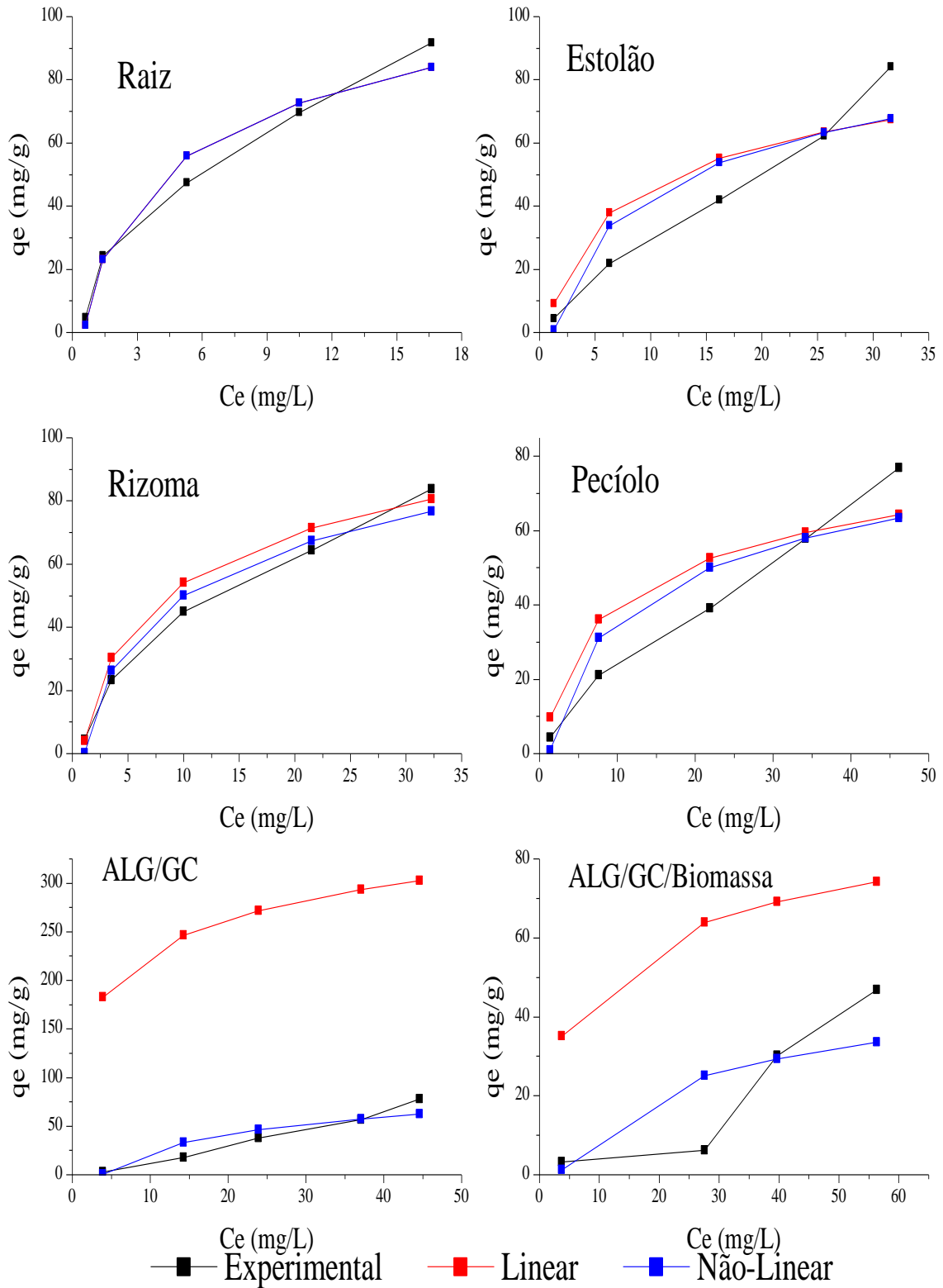
Fonte: próprio autor

Figura 34 – Comparação da isoterma de adsorção de Temkin utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 35°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



Fonte: próprio autor

Figura 35 – Comparação da isoterma de adsorção de Temkin utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 45°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



Fonte: próprio autor

Tabela 7 – Parâmetros para o modelo linear e não-linear da isoterma de Temkin a 25, 35 e 45°C para os diferentes biossorventes.

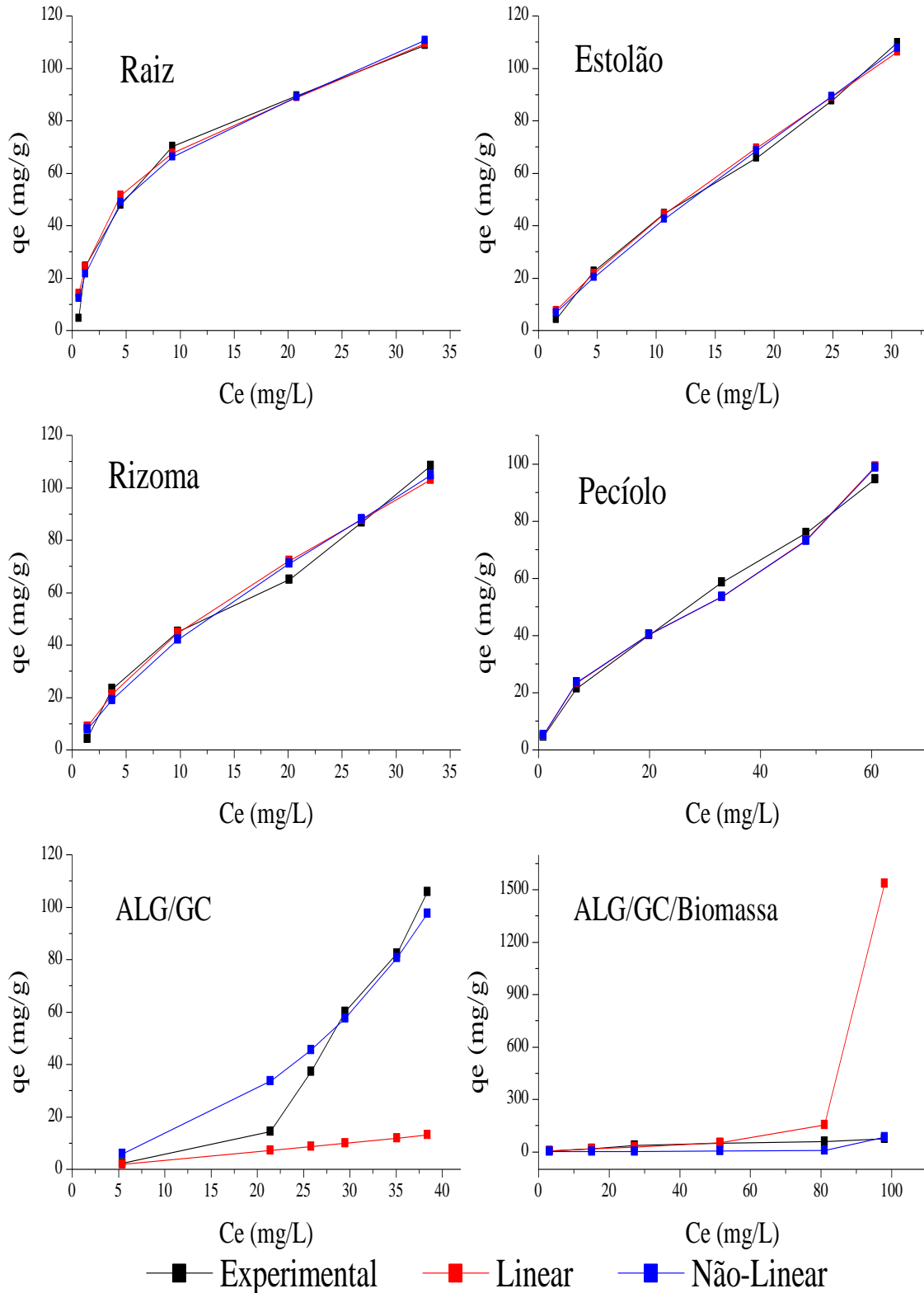
Temperatura	Modelo	Parâmetros	Biossorventes					
			Raiz	Estolão	Rizoma	Pecíolo	ALG/GC	ALG/GC/Biomassa
25°C	Linear	A_T (L/mg)	1,94	0,61	0,81	0,11	0,05	0,12
		b (J/mol)	99,7	87,7	109,4	52,4	16,2	88,1
		R^2	0,985	0,913	0,992	0,957	0,984	0,950
		SSE	88,4	4219,5	1027,2	211607	4677232	76854,1
	Não-Linear	A_T (L/mg)	1,89	0,67	0,79	1,2	0,2	0,34
		b (J/mol)	98,9	82,5	91,8	141,4	69,7	137,9
		R^2	0,988	0,893	0,913	0,837	0,606	0,907
		SSE	89,0	837,9	658,7	930,3	3142,6	334,0
35°C	Linear	A_T (L/mg)	2,13	0,79	0,77	0,25	0,18	0,34
		b (J/mol)	98,1	134,7	94,4	76,3	68,1	141,0
		R^2	0,997	0,911	0,947	0,910	0,992	0,975
		SSE	158,4	745,5	1063,6	33211	77298,9	8894,8
	Não-Linear	A_T (L/mg)	2,02	0,80	0,86	1,2	0,18	0,32
		b (J/mol)	103,8	119,5	103,4	150,4	70,3	152,9
		R^2	0,974	0,856	0,957	0,848	0,993	0,868
		SSE	125,5	584,8	184,8	555,6	22,7	296,1
45°C	Linear	A_T (L/mg)	1,83	0,78	0,92	0,75	0,09	0,32
		b (J/mol)	100,7	135,9	109,5	158,7	50,3	172,7
		R^2	0,959	0,884	0,962	0,886	0,934	0,858
		SSE	147,9	743,9	193,6	596,2	246159	6623,6
	Não-Linear	A_T (L/mg)	1,82	0,80	0,92	0,75	0,26	0,30
		b (J/mol)	107,5	126,0	116,9	147,9	104,1	222,8
		R^2	0,969	0,857	0,971	0,875	0,843	0,693
		SSE	147,9	569,3	115,1	412,4	554,7	539,5

Fonte: próprio autor

A isoterma de Temkin contém um fator que mostra como ocorrem às interações entre o adsorvato e o adsorvente. A_T é uma constante da isoterma de Temkin e b é a constante de energia da isoterma de Temkin.

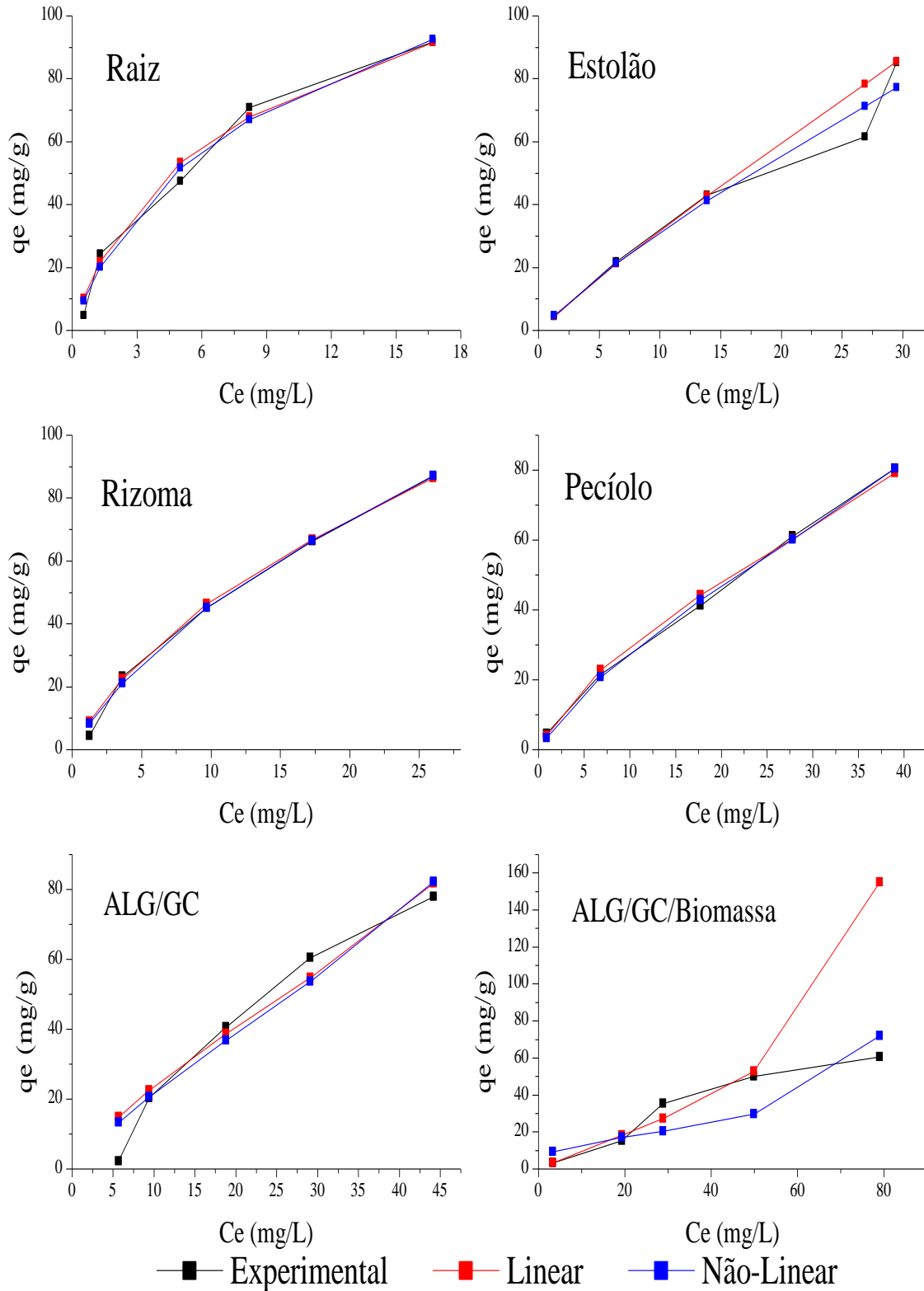
As figuras 36, 37 e 38 mostram a comparação do modelo linear e não-linear para a isoterma de BET a 25, 35 e 45°C, respectivamente, para os diferentes biossorventes e os parâmetros de BET calculados por análise de regressão linear e não linear juntamente com a função de erro são listados na tabela 8.

Figura 36 – Comparação da isoterma de adsorção de BET utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 25°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



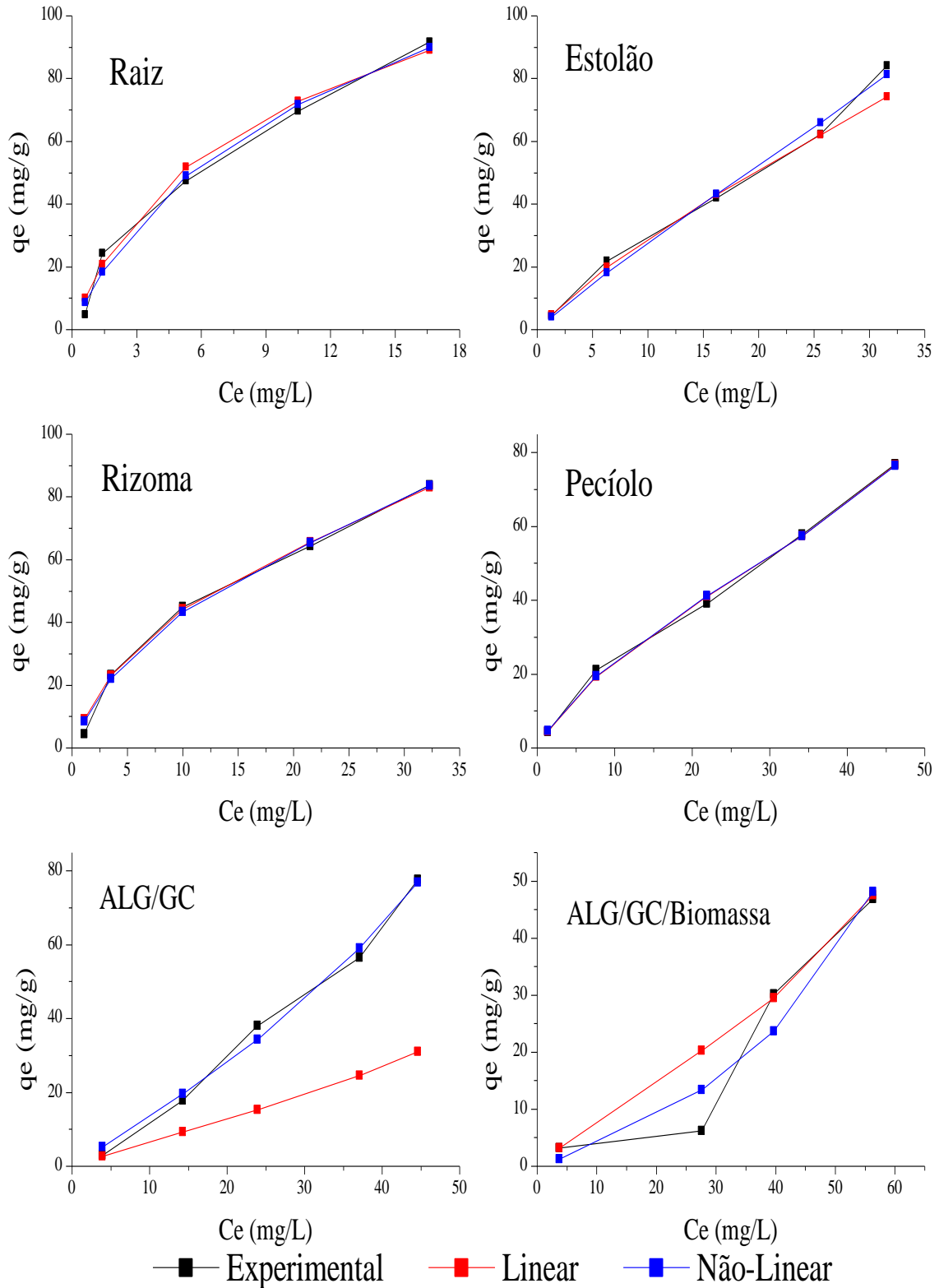
Fonte: próprio autor

Figura 37 – Comparação da isoterma de adsorção de BET utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 35°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



Fonte: próprio autor

Figura 38 – Comparação da isoterma de adsorção de BET utilizando o modelo linear e não-linear para o corante azul de metileno a 45°C em biomassa do aguapé (Raiz, Estolão, Rizoma, Pecíolo) e em esferas de alginato (ALG/GC, ALG/GC/Biomassa).



Fonte: próprio autor

Tabela 8 – Parâmetros para o modelo linear e não-linear da isoterma de BET a 25, 35 e 45°C para os diferentes biossorventes.

Temperatura	Modelo	Parâmetros	Biossorventes					
			Raiz	Estolão	Rizoma	Pecíolo	ALG/GC	ALG/GC/Biomassa
25°C	Linear	B	36,7	4,8	8,1	15,7	3,2	4,9
		Q° (mg/g)	77,8	108,7	85,9	40,6	12,2	30,9
		R²	0,998	0,964	0,951	0,988	0,925	0,751
		SSE	112,3	41,2	106,8	53,9	16975,8	2142116
	Não-Linear	B	30,1	3,9	6,5	16,1	0,01	587763
		Q° (mg/g)	79,6	117,7	91,5	40,4	6159,7	1,7
		R²	0,989	0,996	0,987	0,990	0,933	0,699
		SSE	88,0	31,3	92,8	53,8	531,5	6147,3
35°C	Linear	B	22,9	3,6	9,5	7,9	5,5	2,9
		Q° (mg/g)	92,8	100,5	83,3	57,8	56,0	35,4
		R²	0,976	0,989	0,997	0,982	0,897	0,508
		SSE	81,7	281,9	23,8	14,1	215,8	8980,3
	Não-Linear	B	19,5	4,7	8,3	6,3	4,5	42,9
		Q° (mg/g)	96,8	82,1	86,6	61,3	58,8	15,2
		R²	0,985	0,960	0,995	0,998	0,945	0,635
		SSE	72,7	161,6	19,3	6,0	201,5	819,1
45°C	Linear	B	19,9	5,2	14,7	7,2	2,9	3,7
		Q° (mg/g)	93	71,7	64,3	47,8	24,6	25,1
		R²	0,968	0,954	0,998	0,991	0,818	0,993
		SSE	76,3	105,6	24,9	7,6	3790,2	199,4
	Não-Linear	B	15,8	3,4	13,3	7,4	1,8	0,8
		Q° (mg/g)	98,8	90,5	65,5	47,6	71,0	41,6
		R²	0,987	0,990	0,994	0,997	0,991	0,943
		SSE	60,6	38,7	22,3	7,5	28,6	98,8

Fonte: próprio autor

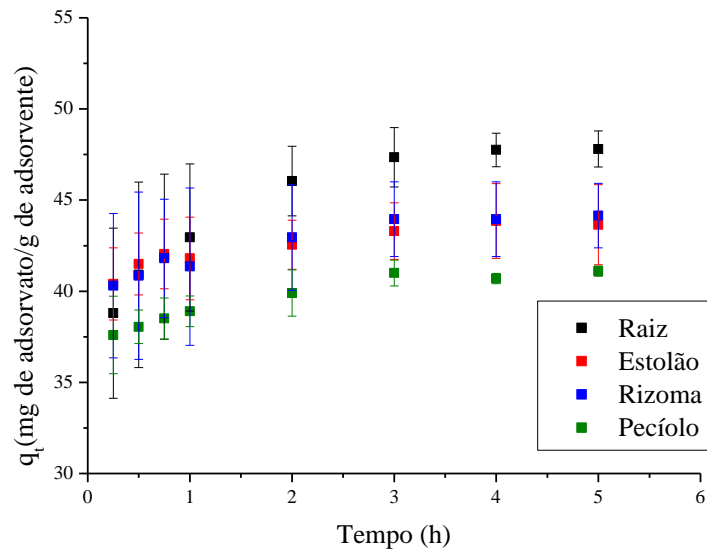
A isoterma de BET se baseia na capacidade de recobrimento do adsorvente, ou seja, assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. B está relacionado com a saturação em todas as camadas e Q° é a capacidade máxima de adsorção.

5.4 Cinética de adsorção

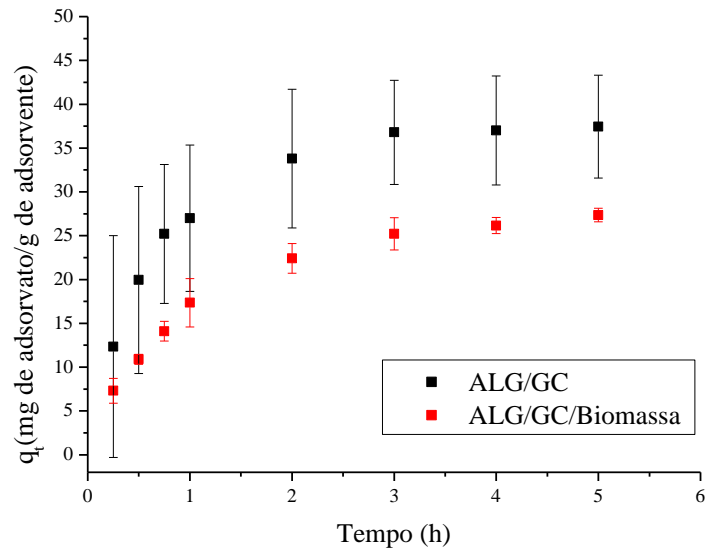
A figura 39 ilustra a cinética de adsorção do azul de metileno com diferentes biomassas do aguapé (a) e com esferas de alginato (b) ambas a 298 K. As taxas de remoção do corante, durante a primeira hora do processo de adsorção, foram muito rápidas. Observou-

se também que a adsorção é praticamente a mesma após a segunda hora do processo. Depois de uma adsorção muito rápida, a capacidade de adsorção teve um leve aumento chegando a 47,8 mg/g para a raiz e 37,5 mg/g para a ALG/GC, atingindo o equilíbrio em torno de 4 h para as seis biomassas, devido provavelmente a saturação da superfície da biomassa. Tal fato também foi observado por Gong et al (2005), na adsorção do azul de metileno em casca de amendoim.

Figura 39 – Cinética de adsorção do azul de metileno com diferentes adsorventes do aguapé (a) e com esferas de alginato (b) (concentração do corante: 100 mg/l; concentração do adsorvente: 2 g/l; tamanho de partícula: 60 mesh; pH 6,5-7,0; 25 °C).



(a)

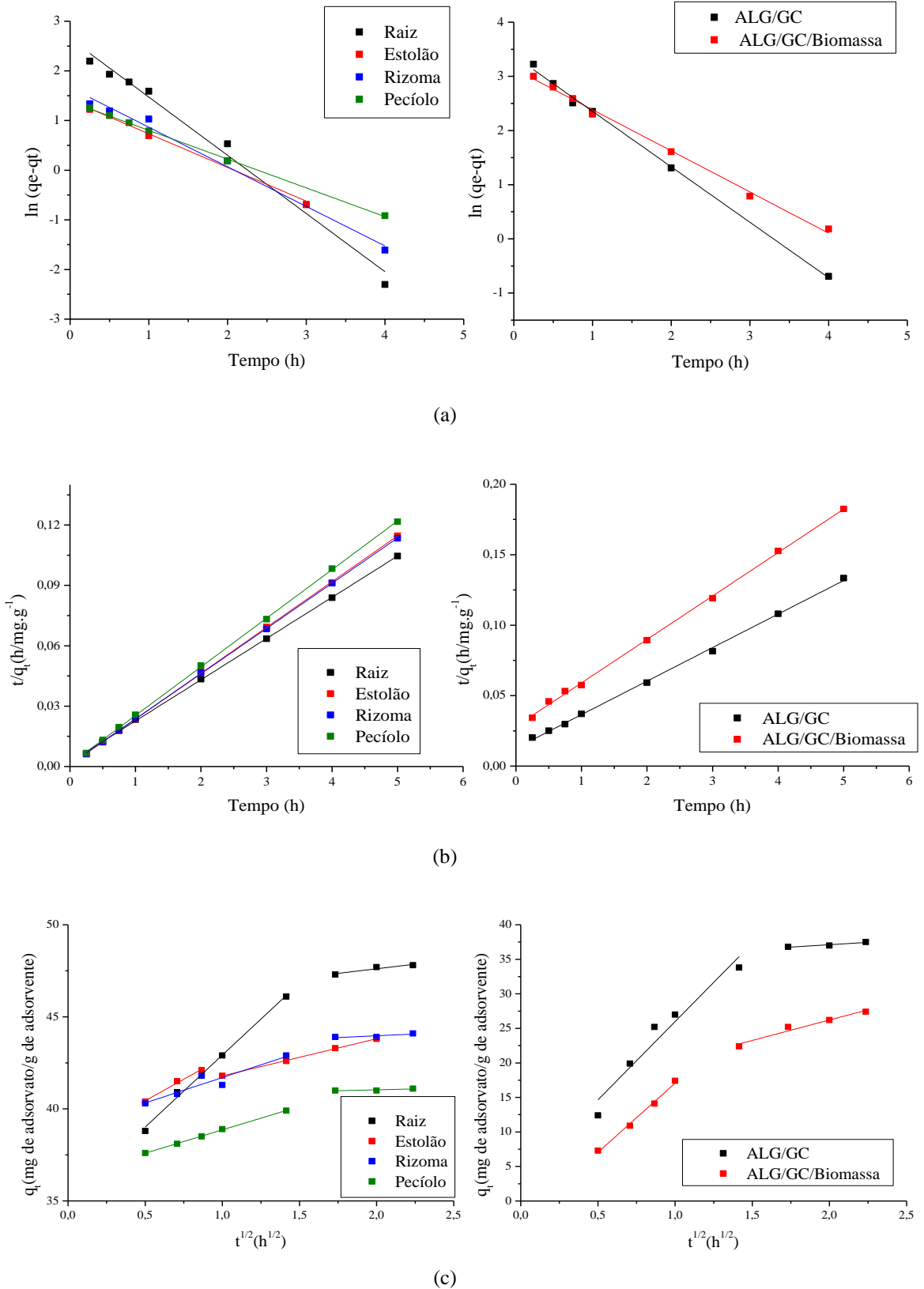


(b)

Também foram realizados estudos cinéticos com as diferentes partes do aguapé e as esferas de alginato para adsorção dos corantes, Alaranjado de Metila e Indigo Carmim, ambos corantes ácidos, e não demonstraram resultados promissores (dados não mostrados), demonstrando assim que o aguapé e as esferas de alginato possuem afinidade por corantes básicos, resultado também apresentado por Brito et al (2010).

A partir dos dados de q_t e q_e , obtidos com os experimentos de adsorção e com os dados cinéticos da figura 39, foi possível avaliar o ajuste dos pontos ao modelo de pseudo-primeira ordem também chamada equação de Lagergren, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula através das equações 7, 8 e 9, respectivamente e os resultados são apresentados na figura 40 e nas tabelas 9, 10 e 11.

Figura 40 – Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) a 25 °C.



Fonte: próprio autor

Como pode ser observada na figura 40 (a), a inclinação da reta sofre diminuição da raiz para o pecíolo e da ALG/GC para a ALG/GC/Biomassa com o passar do tempo, porque o processo é mais rápido para a raiz e a esfera ALG/GC. Os valores dos coeficientes de correlação obtidos com todos os biosorventes para o modelo de Langergren (tabela 9) são satisfatórios, porém o q_e calculado é muito diferente do q_e experimental demonstrando que não houve um bom ajuste dos dados utilizando este modelo para esses materiais.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 25 °C.

Biosorventes	Parâmetros			
	q_e (mg/g) experimental	k_1 (g/mg.h)	q_e (mg/g) calculado	R^2
Raiz	47,8	1,17	14,1	0,985
Estolão	43,8	0,60	3,7	0,985
Rizoma	44,1	0,79	5,3	0,985
Pecíolo	41,1	0,58	3,9	0,999
ALG/GC	37,5	1,02	29,3	0,997
ALG/GC/Biomassa	27,4	0,76	23,2	0,996

Fonte: próprio autor

Na figura 40 (b) são mostradas as linearizações para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem a partir da equação 8. Os valores dos coeficientes de correlação obtidos com todos os biosorventes para o modelo de pseudo-segunda ordem (tabela 10) são satisfatórios e o q_e calculado possui um valor bem aproximado do q_e experimental demonstrando que este modelo se aplica bem para esses materiais.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também foi reportado como o mais adequado para adsorção do azul de metileno em argila (GURSES et al, 2006), cascas de trigo (BULUT; AYDIN, 2006) e bambu com base de carvão ativado (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007).

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 25 °C.

Biosorventes	Parâmetros			
	q_e (mg/g) experimental	k_2 (g/mg.h)	q_e (mg/g) calculado	R^2
Raiz	47,8	0,20	48,8	0,999
Estolão	43,8	0,61	43,9	0,999
Rizoma	44,1	0,44	44,5	0,999
Pecíolo	41,1	0,49	41,4	0,999
ALG/GC	37,5	0,05	42,0	0,998
ALG/GC/Biomassa	27,4	0,03	32,5	0,998

Fonte: próprio autor

De maneira geral, conclui-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é adequado para descrever o processo de adsorção em questão, porém, por meio de um estudo detalhado dos ensaios cinéticos, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente. Este estudo é feito por meio da aplicação do modelo de difusão intrapartícula aos dados de cinética obtidos experimentalmente.

Se somente a difusão intrapartícula acontece, o gráfico q_t contra $t^{1/2}$ será uma reta e passará pela origem. Caso contrário algum outro mecanismo junto com a difusão intrapartícula também está envolvido. Observa-se na figura 40 (c) que para todas as biomassas em estudo, as curvas não são completamente lineares, apresentando um ponto de inflexão, e nem atravessaram a origem, mostrando que a difusão intrapartícula não é a única envolvida no mecanismo.

A difusão intrapartícula assume que a adsorção é controlada por três estágios:

- Estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da partícula;
- Estágio linear que começa com um estágio de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante;

- Estágio final que começa no equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução bem como uma menor disponibilidade de sítios para adsorção.

Todas as cinéticas de difusão intrapartícula obtidas mostraram que a adsorção acontece em dois estágios como apresentado na figura 40 (c). O primeiro estágio é representado por uma difusão na superfície seguido de uma adsorção gradual em todas as biomassas. No segundo estágio começa o equilíbrio devido a saturação dos sítios de adsorção.

A tabela 11 apresenta as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para o corante azul de metileno com biomassa do aguapé e esferas de alginato a 25 °C.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 25 °C.

Biosorventes	Parâmetros					
	1° Estágio			2° Estágio		
	C	k_i	R^2	C	k_i	R^2
Raiz	35,1	7,8	0,994	45,6	1,0	0,829
Estolão	38,1	4,7	0,983	39,8	2,0	0,998
Rizoma	38,9	2,8	0,869	43,2	0,4	0,436
Pecíolo	36,3	2,5	0,999	40,6	0,2	0,436
ALG/GC	3,3	22,7	0,928	34,4	1,4	0,848
ALG/GC/Biomassa	3,0	20,0	0,991	14,4	5,9	0,946

Fonte: próprio autor

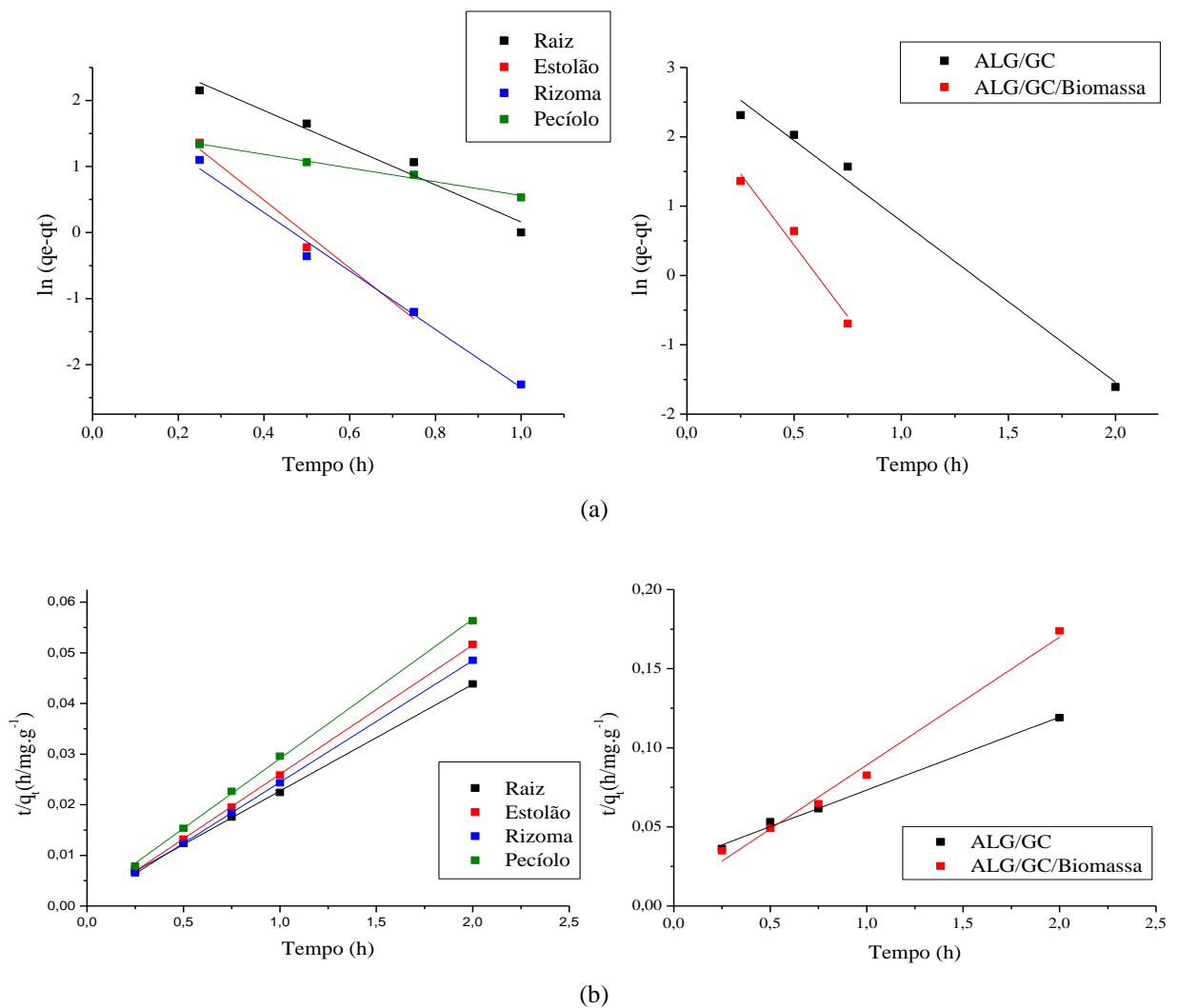
A partir da tabela 11 observa-se que para o processo de adsorção intrapartícula o primeiro estágio se ajustou melhor para a raiz, o pecíolo e a ALG/GC/Biomassa, apresentando coeficientes de correlação elevados. Para o segundo estágio o processo foi mais satisfatório apenas para o estolão mostrando coeficiente de correlação de 0,998.

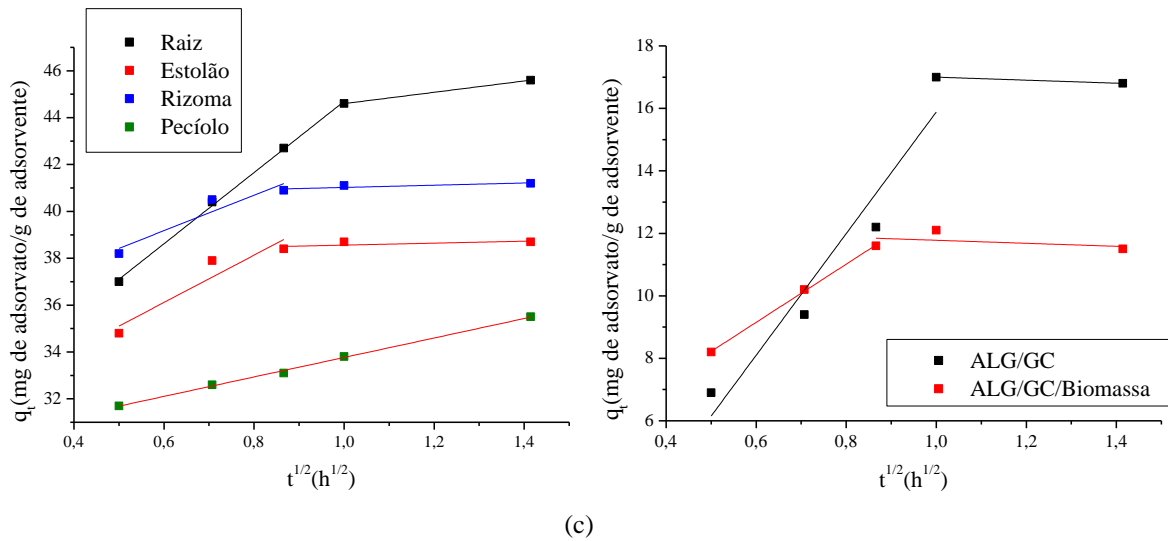
Os altos valores dos coeficientes de correlação para o primeiro estágio indicam que o processo é fortemente controlado pela difusão intrapartícula no primeiro estágio

representado por uma difusão na superfície seguido de uma adsorção gradual, para a maioria dos biosorventes.

A cinética também foi investigada para a temperatura de 35 °C, através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula e os resultados são apresentados na figura 41 e nas tabelas 12, 13 e 14.

Figura 41. Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) a 35 °C.





Fonte: próprio autor

Como pode ser observada na figura 41 (a), a inclinação da reta sofre diminuição para o pecíolo com o passar do tempo, pois o processo é mais lento. Os valores dos coeficientes de correlação obtidos com todos os biosorventes para o modelo de Langergren (tabela 12) são satisfatórios, porém o q_e calculado é muito diferente do q_e experimental demonstrando que não houve um bom ajuste dos dados utilizando este modelo para esses materiais com exceção da esfera ALG/GC/Biomassa, que demonstrou se adequar a este modelo.

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 35 °C.

Biosorventes	Parâmetros			
	q_e (mg/g) experimental	k_1 (g/mg.h)	q_e (mg/g) calculado	R^2
Raiz	45,6	2,81	19,6	0,949
Estolão	38,7	5,13	12,7	0,963
Rizoma	41,2	4,42	7,9	0,983
Pecíolo	35,5	1,04	4,9	0,981
ALG/GC	16,8	2,32	22,4	0,984
ALG/GC/Biomassa	12,1	4,11	12,1	0,942

Fonte: próprio autor

Na figura 41 (b) são mostradas as linearizações para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem a partir da equação 8. Os valores dos coeficientes de correlação obtidos com todos os biosorventes para o modelo de pseudo-segunda ordem (tabela 13) são satisfatórios e o q_e calculado possui um valor bem aproximado do q_e experimental demonstrando que este modelo se aplica bem para esses materiais.

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 35 °C.

Biosorventes	Parâmetros			
	q_e (mg/g) experimental	k_2 (g/mg.h)	q_e (mg/g) calculado	R^2
Raiz	45,6	0,28	47,4	0,999
Estolão	38,7	1,25	39,2	0,999
Rizoma	41,2	1,56	41,6	0,999
Pecíolo	35,5	0,49	36,3	0,999
ALG/GC	16,8	0,08	21,7	0,994
ALG/GC/Biomassa	12,1	0,79	12,4	0,987

Fonte: próprio autor

Todas as cinéticas de difusão intrapartícula obtidas mostraram que a adsorção acontece em dois estágios como apresentado na figura 41 (c) com exceção do pecíolo que apresentou uma única etapa. O primeiro estágio é representado por uma difusão na superfície seguido de uma adsorção gradual em todas as biomassas. No segundo estágio começa o equilíbrio devido à saturação dos sítios de adsorção.

A tabela 14 apresenta as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para o corante azul de metileno com biomassa do aguapé e esferas de alginato a 35 °C.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 35 °C.

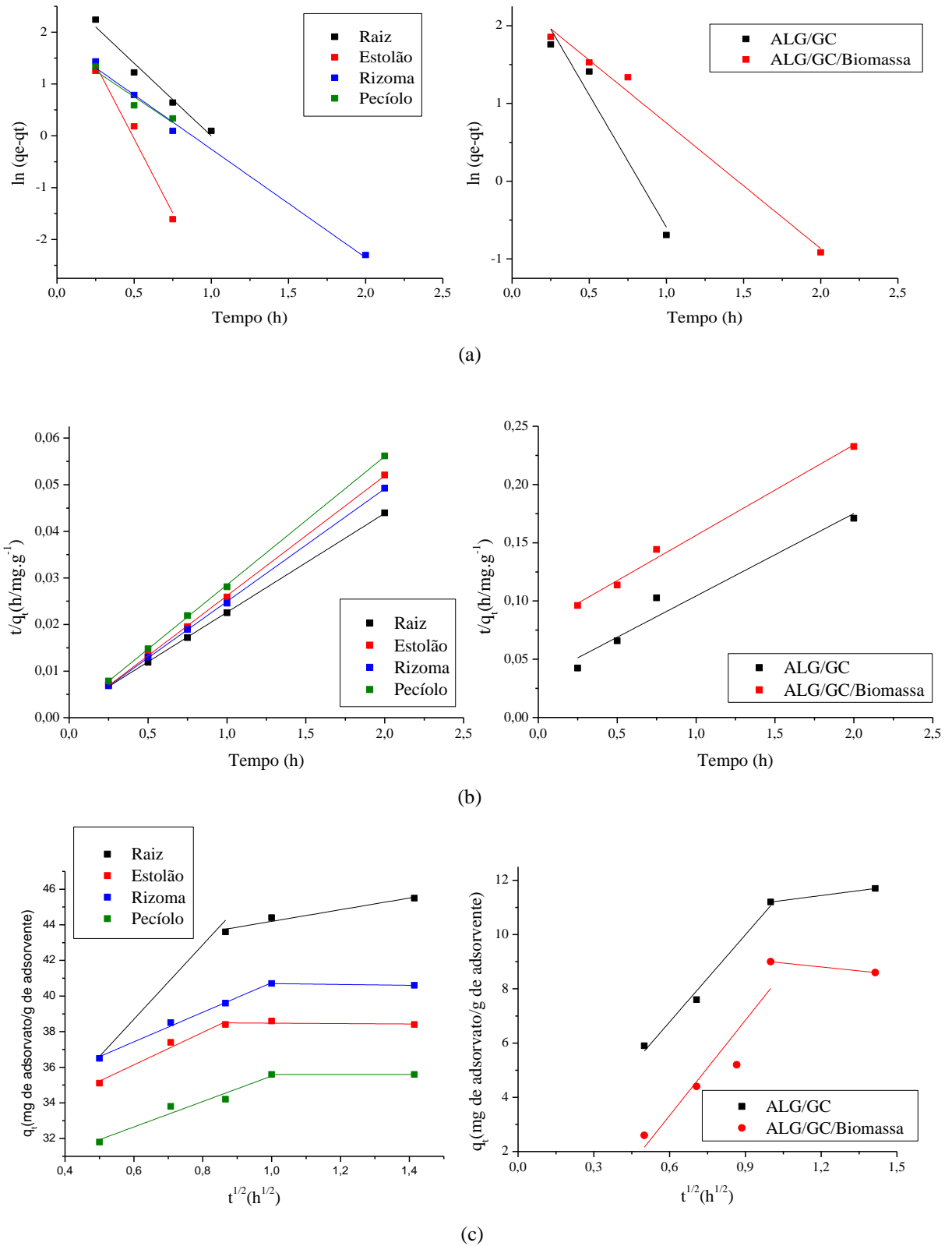
Biosorventes	Parâmetros					
	1° Estágio			2° Estágio		
	C	k_i	R^2	C	k_i	R^2
Raiz	29,5	15,2	0,997	42,2	2,4	1,000
Estolão	30,1	10,1	0,803	38,1	0,4	0,504
Rizoma	34,6	7,6	0,813	40,5	0,5	0,578
Pecíolo	29,6	4,2	0,997	-	-	-
ALG/GC	3,6	19,5	0,904	17,5	0,5	1,000
ALG/GC/Biomassa	3,6	9,3	0,998	12,3	0,5	0,632

Fonte: próprio autor

A partir da tabela 14 observa-se que para o processo de adsorção intrapartícula o primeiro estágio se ajustou melhor para a raiz, o pecíolo e a ALG/GC/Biomassa, apresentando coeficientes de correlação elevados, semelhante ao demonstrado a 25 °C. A constante k_i sofre uma variação elevada, quando comparado com a tabela 11, justificando que a temperatura influencia no processo de adsorção.

Assim como a 25 e 35 °C a cinética do processo de adsorção a 45 °C também foi investigada através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula e os resultados são apresentados nas figuras 42 e nas tabelas 15, 16 e 17.

Figura 42 – Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c) a 45 °C.



Fonte: próprio autor

A análise gráfica da figura 40 (a), segue a mesma tendência da cinética do processo adsorptivo para o modelo de Langergren para as temperaturas de 25 e 35 °C. Os valores dos coeficientes de correlação obtidos com todos os biosorventes para o modelo de Langergren (tabela 15) são satisfatórios, porém o q_e calculado é muito diferente do q_e experimental demonstrando que não houve um bom ajuste dos dados utilizando este modelo para esses materiais com exceção da esfera ALG/GC/Biomassa, que demonstrou se adequar a este modelo, exceto a esfera ALG/GC/Biomassa que teve valores de q_e aproximados.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 45 °C.

Biosorventes	Parâmetros			
	q_e (mg/g) experimental	k_1 (g/mg.h)	q_e (mg/g) calculado	R^2
Raiz	45,5	2,80	16,5	0,962
Estolão	38,6	5,72	16,5	0,958
Rizoma	40,7	2,09	6,3	0,991
Pecíolo	35,6	1,99	5,8	0,848
ALG/GC	11,7	3,40	16,6	0,919
ALG/GC/Biomassa	9,0	1,62	10,6	0,985

Fonte: próprio autor

Na figura 42 (b) são mostradas as linearizações para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os valores dos coeficientes de correlação obtidos com todos os biosorventes para o modelo de pseudo-segunda ordem a 45°C (tabela 16) apresentam resultados adequados e o q_e calculado possui um valor bem aproximado do q_e experimental demonstrando que este modelo se aplica bem para esses materiais.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 45 °C.

Biosorventes	Parâmetros			
	q_e (mg/g) experimental	k_2 (g/mg.h)	q_e (mg/g) calculado	R^2
Raiz	45,5	0,33	47,1	0,999
Estolão	38,4	1,54	38,8	0,999
Rizoma	40,6	0,80	41,3	0,999
Pecíolo	35,6	0,79	36,3	0,999
ALG/GC	11,7	0,15	14,1	0,942
ALG/GC/Biomassa	9,0	0,08	12,9	0,989

Fonte: próprio autor

Para os ensaios realizados em diferentes temperaturas para o corante azul de metileno com os diferentes biosorventes, observa-se que a constante k_2 (g/mg.h) de um modo geral tende a aumentar à medida que a temperatura dos ensaios adsorptivos aumenta, indicando que o fator temperatura influencia o comportamento da constante k_2 . Também é possível concluir que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade de adsorção (k_2) logo, a adsorção é mais rápida em maiores temperaturas.

Como mostrado na cinética do processo adsorptivo a 25 e 35 °C; as cinéticas de difusão intrapartícula a 45 °C obtidas também mostraram que acontece em dois estágios como apresentado na figura 41 (c).

A tabela 17 apresenta as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para o corante azul de metileno com biomassa do aguapé e esferas de alginato a 45 °C.

Tabela 17 – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula na adsorção do corante azul de metileno em biomassa do aguapé e em esferas de alginato a 45 °C.

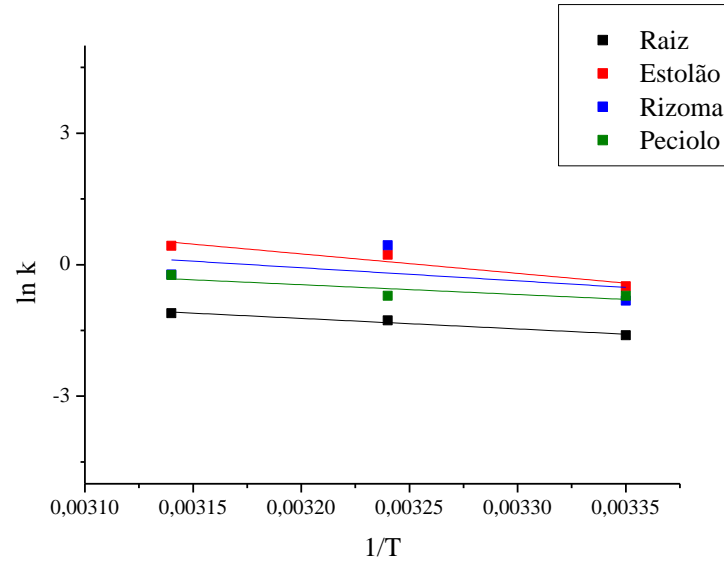
Biosorventes	Parâmetros					
	1° Estágio			2° Estágio		
	C	k_i	R^2	C	k_i	R^2
Raiz	26,2	20,9	0,870	40,9	3,3	0,924
Estolão	30,7	9,1	0,956	38,6	0,1	0,839
Rizoma	32,5	8,3	0,992	40,9	0,2	1,000
Pecíolo	28,4	7,1	0,939	35,6	-	1,000
ALG/GC	0,4	10,7	0,977	9,9	1,2	1,000
ALG/GC/Biomassa	4,2	12,9	0,956	9,9	0,9	1,000

Fonte: próprio autor

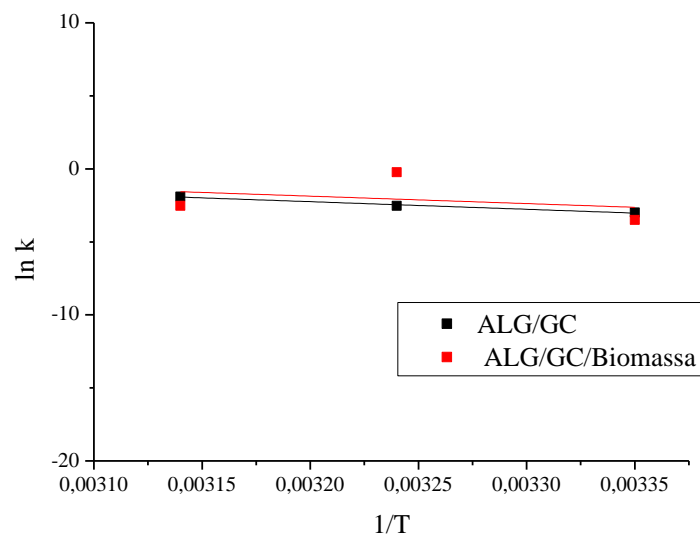
A partir da tabela 17 observa-se que para o processo de adsorção intrapartícula o primeiro estágio se ajustou melhor para o rizoma, diferentemente do que foi apresentado nas outras temperaturas. Observando os dados da constante k_i apresentados nas tabelas 11, 14 e 17 para todos os biosorventes, observa-se que a influência das temperaturas de 25 e 45 °C interferem diretamente no comportamento desta constante.

A partir das constantes de velocidade obtidas em diferentes temperaturas foi possível calcular a energia de ativação para o processo de adsorção. A figura 43 mostra o gráfico $\ln k$ versus $1/T$ de acordo com a equação 10 para o cálculo da energia de ativação (E_a).

Figura 43 – Interpretação dos dados cinéticos segundo a equação de Arrhenius para biomassa do aguapé (a) e esferas de alginato(b).



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Os valores encontrados de energia de ativação são apresentados na tabela 18. O sinal positivo se deve ao fato da constante de velocidade aumentar com a temperatura. Energia de ativação na faixa de 5 a 40 kJ/mol sugere que a adsorção do corante azul de metileno com os diferentes biosorventes se dá por um processo de natureza física.

Tabela 18 – Energia de ativação para adsorção do corante azul de metileno com diferentes biosorventes.

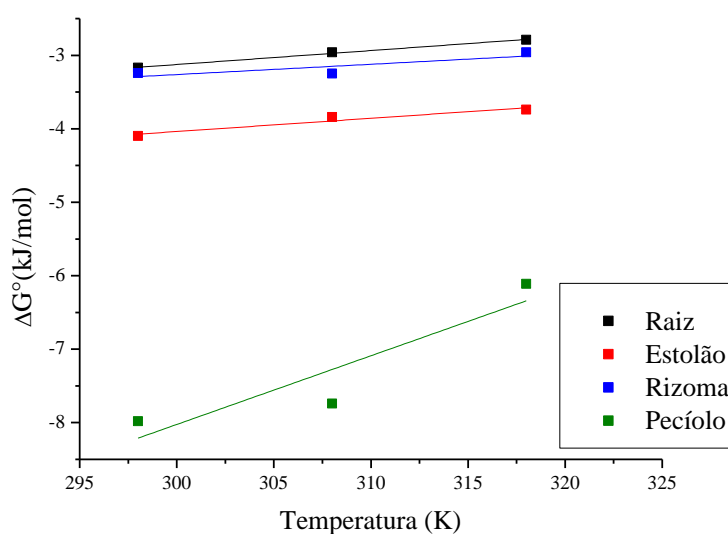
Biosorventes	Energia de ativação (kJ.mol ⁻¹)
RAIZ	19,9
ESTOLÃO	36,9
RIZOMA	24,8
PECÍOLO	18,6
ALG/GC	43,3
ALG/GC/BIOMASSA	42,3

Fonte: próprio autor

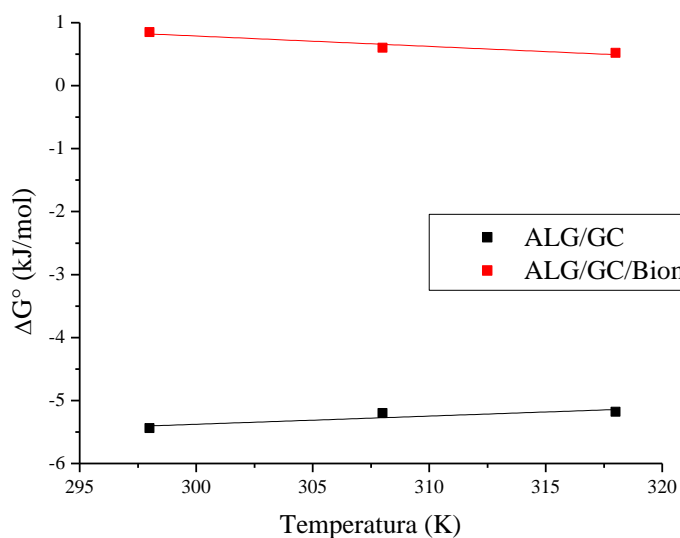
5.5 Parâmetros termodinâmicos

O equilíbrio termodinâmico para o processo de adsorção do corante azul de metileno com diferentes biosorventes foi descrito através da isoterma de Langmuir. A constante de equilíbrio k_L obtida nas três temperaturas estudadas permite o cálculo dos parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔS° e ΔG° . A figura 44 mostra o gráfico ΔG° versus T de acordo com as equações 11 e 12, utilizadas para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos.

Figura 44 – Interpretação dos dados termodinâmicos para biomassa do aguapé (a) e esferas de alginato(b).



(a)



(b)

Fonte: próprio autor

Os parâmetros termodinâmicos são apresentados na tabela 19. A entalpia de adsorção do corante azul de metileno para os diferentes biosorventes foi negativa indicando que a adsorção é de natureza exotérmica, onde o calor é liberado durante o processo de adsorção, com exceção da esfera de ALG/GC/Biomassa que obteve uma entalpia de adsorção de 5,7 kJ/mol, indicando um processo endotérmico, este fato justifica o aumento da quantidade adsorvida com a temperatura, em função do aumento da taxa de difusão intrapartícula que é um processo endotérmico (MOHAN et al, 2002). Também é possível concluir pelos baixos valores de entalpia obtidos [< 2000 kJ/mol] (TREYBAL, 1980), que a adsorção é de natureza física a qual ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente.

Tabela 19 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante azul de metileno com diferentes biosorventes.

Biosorventes	Temperatura	k_L (L mg ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	R ²
Raiz	298	0,0096	- 8,8	-19,0	- 3,17	0,993
	308	0,0085			- 2,96	
	318	0,0077			- 2,79	
Estolão	298	0,014	-9,4	-18,0	-4,10	0,876
	308	0,012			-3,84	
	318	0,011			-3,74	

Tabela 19 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante azul de metileno com diferentes biosorventes. (conclusão)

Rizoma	298	0,0099	-7,5	-14,0	-3,24	0,446
	308	0,0095			-3,25	
	318	0,0082			-2,96	
Pecíolo	298	0,067	-36,1	-93,5	-7,98	0,689
	308	0,055			-7,74	
	318	0,027			-6,11	
ALG/GC	298	0,024	-9,3	-13,0	-5,44	0,615
	308	0,0042			-5,20	
	318	0,019			-5,18	
ALG/GC/ Biomassa	298	0,0019	5,7	16,5	0,85	0,837
	308	0,0037			0,60	
	318	0,0022			0,52	

Fonte: próprio autor

Os valores negativos para ΔS° indicam que a entropia diminui durante o processo de adsorção e isso significa que as moléculas do corante tendem a ficar mais organizadas na interface corante–adsorvente. O valor positivo para a esfera ALG/GC/Biomassa indica que a entropia aumenta durante o processo, significando que ele tende a uma maior desorganização sendo justificado pela superfície não uniforme do adsorvente.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) é o critério fundamental de espontaneidade do processo. Um dado processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se $\Delta G^\circ < 0$.

Para todas as temperaturas estudadas (tabela 19), os valores negativos de ΔG mostram que termodinamicamente há uma redução na energia livre de Gibbs confirmando a viabilidade do processo de adsorção e que as interações corante-aguapé ocorreram de forma espontânea. Observa-se também que a variação da energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura para a biomassa do aguapé, mostrando que o processo de adsorção é mais favorável em altas temperaturas e que não requer uma grande energia de ativação (BULUT; AYDIN, 2006).

5.6 Estudos de dessorção

O estudo de dessorção do corante azul de metileno com biosorventes é importante para que o adsorvente possa ser empregado novamente no processo de adsorção. Os experimentos de adsorção (1º etapa) foram desenvolvidos como descrito anteriormente e os

de dessorção (2º etapa) foram conduzidos com HCl 0,1 mol.L⁻¹ nas condições descritas anteriormente. Os resultados dos experimentos de dessorção são apresentados na tabela 20.

Tabela 20 – Dessorção do corante azul de metileno com diferentes biosorventes.

Biosorventes	Porcentagem adsorvida (1º etapa)	Porcentagem dessorvida (2º etapa)
RAIZ	92,5	70,8
ESTOLÃO	81,9	61,7
RIZOMA	87,2	65,5
PECÍOLO	84,4	60,0
ALG/GC	57,3	49,7
ALG/GC/BIOMASSA	19,3	85,5

Fonte: próprio autor

A melhor condição de dessorção foi observada para a esfera ALG/GC/Biomassa, com uma porcentagem total de 85,5 %, devido provavelmente a sua superfície ser menos heterogênea, facilitando assim a remoção do corante. De um modo geral todos os biosorventes apresentaram uma boa capacidade de dessorção, indicando que os materiais podem ser reaproveitados em novos processos adsortivos, funcionando assim como uma forma de economia no processo.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, a adsorção do corante azul de metileno para os diferentes biosorventes testados, diferentes partes do aguapé e esferas de ALG/GC e ALG/GC/Biomassa, mostrou bons resultados sob os aspectos cinéticos e termodinâmicos.

Os biosorventes apresentaram estruturas morfológicas e químicas bastante irregulares, demonstrando assim uma heterogeneidade na superfície com indicação de grupamentos que favorecem a adsorção por corantes básicos.

No estudo da cinética de adsorção, os resultados apresentaram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e a difusão intrapartícula está envolvida no mecanismo de adsorção, obtendo uma capacidade de adsorção no equilíbrio a 25 °C para a raiz de $q_e = 48,8$ mg/g e uma constante de velocidade cinética $k_2 = 0,20$ g/h.mg. No estudo do equilíbrio termodinâmico, os resultados mostraram melhor ajuste dos dados pela equação de Langmuir e Freundlich, com $k_L=0,0096$ L/mg, $q_{máx}=819,7$ mg/g, $k_F=23,6$ L/mg e $1/n=0,45$ para a raiz, demonstrando assim boa capacidade adsortiva, afinidade pelo corante e uma superfície bastante heterogênea.

O sistema obteve melhores resultados em pH básico e a energia de ativação e o calor de adsorção sugeriram que o processo é de natureza física.

Os parâmetros termodinâmicos determinados, $\Delta H^\circ = -8,8$ kJ.mol⁻¹, $\Delta S^\circ = -19,0$ J.K⁻¹.mol⁻¹ e $\Delta G^\circ = -3,17$ kJ.mol⁻¹ (25°C) para a raiz, indicaram que o processo é de natureza exotérmica, espontânea e favorável.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. C.; NORONHA, L. A.; FELIPE, R. P.; FREIDINGER, N. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para Descarte Final. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 602-611, 2003.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch System: Effect of Temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431-439, 2000.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**. v. 34 p. 927 – 935, 2000.
- ALEXANDER, F.; POOTS, V. J. P.; McKAY, G. Adsorption Kinetics and Diffusional Mass Transfer Processes During Color Removal from Effluent Using Silica. **Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development**, v.17, n. 4, p. 406-410, 1978.
- AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. The Removal of Dyes from Textile Wastewater: a Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth. **Journal Environmental Management**, v. 69, p. 229-238, 2003.
- AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic Study, **Journal of Colloid Interface Science**. v. 287, p. 6–13. 2005.
- ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 143-152, 2003.
- ANNADUARI, G.; JUANG, R.; LEE, D. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B92, p. 263–274, 2002.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R-S; LEE, D-J. Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorptions of Dyes from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 92, p. 263-274, 2002.
- ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 371-376, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 5^a ed., Oxford, 2008.
- BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão Ativado: caracterização do adsorvente e determinação de Parâmetros cinéticos e**

termodinâmicos. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes From Water. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 281, p. 49-55, 2005.

BILLMEYER, F. W. Jr; SALTZMAN, M. **Principles of Color Technology**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1966.

BOLDRINI, C. V.; EYSINK, G. G. J.; MARTINS, M. C. Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimentos e organismos aquáticos do Rio Cubatão (SP). São Paulo: CETESB, 1989.

BOLDRINI, C. V.; PEREIRA, D. N. Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente: bioacumulação. **Ambiente: Rev. Cetesb. Tecnol.** 1, 118-27, 1987.

BRASIL DAS ÁGUAS. Disponível em: <<http://www.brasildasaguas.com.br>>. Acesso em: 11 março 2011).

BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**. v. 174, p. 84–92. 2010.

BROWN, A. M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. **Computer Methods and Programs in Biomedicine**, v. 65, p. 191-200, 2001.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, E. W.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, **Desalination**. v. 194, p. 259–267. 2006.

CARDIOSO, L. R.; GALO, M. L. B. T.; VELINI, E. D.; MARTINS, D. Plantas aquáticas e nível de infestação das espécies presentes no reservatório de Barra Bonita, no rio Tietê. **Planta Daninha, Viçosa**, v. 21, p. 15-19. 2003 (Edição especial).

CARVALHO, F. T. Plantas aquáticas e nível de infestação das espécies em dez reservatórios de usinas hidrelétricas do estado de São Paulo. Ilha Solteira: UNESP FEIS, 2004. 75 p. Tese (**Livre Docência**) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2004.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGUPTA, S.; BASU, J. K. Adsorption Study for the Removal of a Basic Dye Experimental and Modeling. **Chemosphere**, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHAO, L.; ZHAOYANG, L.; AIMIN, L.; WEI, L.; ZHENMAO, J.; JINLONG, C.; QUANXING, Z. Adsorption of Reactive Dyes Onto Polymeric Adsorbents: Effect of Pore

Structure and Surface Chemistry Group of Adsorbent on Adsorptive Properties. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p. 91-96, 2005.

CHAVES, K. O.; MONTEIRO, C. R. L.; MUNIZ, C. R.; GOMES, R. B.; BUARQUE, H. L. B. Adsorption of indigo carmine on dead biomass of *Aspergillus niger*, **Engenharia sanitaria Ambiental**. v. 13, p. 351-355, 2008.

CHOY, K. K. H.; McKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, p. 57-71, 1999.

CLARK, A. H.; ROSS-MURPHY, S. B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. **Advances in Polymer Science**, v. 83, p. 57-192, 1987.

de PAULA, R. C. M.; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide. **Polymer International**, v. 45, p. 27, 1998.

DEMIR, H.; TOP, A.; BALKÖSE, D.; ÜLKÜ, S.. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers, **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, p. 389–394. 2008.

DOGAN, 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.

DOGAN, 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.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica, **Quimica Nova**, v. 34, p. 1193-1199. 2011.

DUPONT, L.; GUILLON, E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran, *Environ. Science and Technology*. v. 37 (18), p. 4235–4241. 2003.

EL-GEUNDI, M. S. Colour Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques. **Water Research**, v. 25, n. 3, p. 271-273, 1991.

EL-KHAIARY, M. I. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by acid-washed water-hyacinth. **European Journal of Scientific Research**, v. 19(1), p. 128-143, 2007a.

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(1-2), p. 28-36, 2007b.

EL-KHAIARY, M. I.; GAD, F. A.; MAHMOUD, M. S.; SAMY, H. E. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by chemically treated water hyacinth, **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 91(6), p. 1079-1094, 2009.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 314-320, 2011.

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 (1-2), p. 28-36. 2007.

EL-NABARAWY, T. H.; KHEDR, S. A. Removal of pollutants from water using untreated and treated sawdust and water hyacinth. **Adsorption Science and Technology**, v. 18(4), p. 385-398, 2000.

FAHMY, A. **Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Hannover, Alemanha, 2002.

FIOL, N.; ESCUDERO, C.; VILLAESCUSA, I. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 5030–5036. 2008.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of Congo red from an Aqueous by Fungus *Aspergillus niger*. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 239-247, 2002.

GONG, R.; LI, M.; YANG, C.; SUN, Y.; CHEN, J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, **Journal of Hazardous Materials**. v. B121, p. 247–250. 2005.

GRODOWITZ, M. J. Na Active Approach to the Use of Insect Biological Control for the Management of Non-Naive Aquatic Plants. **Journal of Aquatic Plant Management**. V. 36, p. 57-61, 1998.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GURSES, A.; DOGAR, Ç.; YALÇIN, M.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R.; KARACA, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, **Journal of Hazardous Materials**. v. B131, p. 217–228. 2006.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 819–825, 2007.

HAMEEDA, B. H.; EL-KHAIARYB, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: isotherm, kinetic and mechanism modeling, **Journal of Hazardous Materials**. v. 159, p. 574–579. 2008.

HAMIDI, M.; AZADI, A.; RAFIEI, P. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. **Advanced drug delivery reviews**, v. 60, p. 1638-1649, 2008.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HONG, S.; WEN, C.; HE, J.; GAN, F.; HO, Y. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, **Journal of Hazardous Materials**. v. 167, p. 630–633. 2009.

INEL, O.; KAYIKCI, N. Bentonit turu killerde boyar madde adsorpsiyonu, **Engineering and Environmental Sciences**. v. 14, p. 332–334, 1990.

IUPAC Recommendations Pure and Applied Chemistry. v. 57, p. 603 – 619, 1985.

JUANG, R-S; TSENG, R-L; WU, F-C. Role of Microporosity of Activated Carbons on Their Adsorption Abilities for Phenols and Dyes. **Adsorption**, v. 7, p. 65-72, 2001.

JUANG, R-S; TSENG, R-L; WU, F-C; LEE, S-H. Adsorption Behavior of Reactive Dyes from Aqueous Solutions on Chitosan. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 70, p. 391-399, 1997.

JUANG, R-S; WU, F-C; TSENG, R-L. Characterization and Use of Activated Carbons Prepared from Bagasses for Liquid-phase Adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 191-199, 2002.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons – a Comparative Study. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 25-40, 2001.

KARGI, F.; OZMIHCI, S. Comparison of Adsorption Performances of Powdered Activated Sludge and Powdered Activated Carbon for Removal of Turquoise Blue Dyestuff. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2539-2544, 2005.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent, **Water, Air and Soil Pollution**, v. 120, p. 283–294. 2000.

KUL, A. R.; KOYUNCU, H. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, **Journal of Hazardous Materials**. v. 179, p. 332–339. 2010.

KUNZ, A.; FREIRE, R.S.; ROWEDLER, J.J.R.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento dos efluentes têxteis. **Revista Química Nova**. São Paulo, n. 1, p. 78-82, 2002.

LACASSE, K.; BAUMANN, W. **Textile Chemicals** – Environmental data and Facts. 2004.

LI, Y-H; ZECHAO, D.; JUN, D.; DEHAI, W.; ZHAOKUN, L.; YANQIU, Z. Adsorption Thermodynamic, Kinetic and Desorption Studies of Pb^{2+} on Carbon Nanotubes. **Water Research**, v. 39, p. 605-609, 2005.

LIM, S. F.; ZHENG, Y.M.; ZOU, S. W.; CHEN, J. P. Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS and mathematical modeling study. **Environmental Science & Technology**. v. 42, p. 2551–2556. 2008.

LORENZI, H. **Plantas Daninhas do Brasil**. 3. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2000. 608 p.

LOW, K. S.; LEE, C. K. Quaternized Rice Husk as Sorbent for Reactive Dyes. **Bioresource Technology**, v. 61, p. 121-125, 1997.

LOW, K. S.; LEE, C. K.; TAN, K. K. Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. **Bioresource Technology**, v. 5, p. 79–83, 1995.

MALIK, P. K. Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**, v. 56, p. 239-249, 2003.

MARION, C.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J. M.; HAMPICHAVANT, F.; CANCELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, **Biomass and Bioenergy**. v. 35, p. 298–307. 2010.

MARK, S-Y; CHEN, D-H. Fast Adsorption of Methylene Blue on Polyacrylic Acid-Bonded Iron Oxide Magnetic Nanoparticles. **Dyes and Pigments**, v. 61, p. 93-98, 2004.

MCKAY, G. Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 32, p. 759-772, 1982.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater**. Florida: CRC-Press, 1996. 208 p.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The Removal of Colour from Effluent Using Various Adsorbents – III. Silica: Rate Processes. **Water Research**, v. 14, p. 15-20, 1980.

MCKAY, G.; PORTER, J. F.; PRASAD, G. R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. **Water Air Soil Pollut**, v. 114, p. 423-438, 1999.

MERICİ, S.; SELÇUK, H.; BELGIORNO, V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–floculation processes. **Water Research**, v.39, p. 1147-1153, 2005.

MITTAL, A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers, **Journal of Hazardous Materials**. v. B133, p. 196–202. 2006.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, G.; KUMAR, K. Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 3688-3695, 2002.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDIK, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon made from Coffee Grounds by Chemical Activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials B**, v. 119, p. 189-194, 2005.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from Water by Adsorption Onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. **Dyes and Pigments**, v. 54, p. 47-58, 2002.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, p.77-79, 1998.

NAMASIVAYAM, C.; RADHIKA, R.; SUBA, S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. **Waste Manage**.v. 21 p.381 – 387, 2001.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of Three Azo Reactive Dyes by Metal Hydroxide Sludge: Effect of Temperature, pH, and Electrolytes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 255-261, 2004.

NIGAM, P; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical Removal of Textile Dyes from Effluents and Solid-State Fermentation of Dye-Adsorbed Agricultural Residues. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 219-226, 2000.

NOURI, S.; HAGHSERESTH, F. Research on the BET Surface Area and Packing of Molecules on the Activated Carbon. **Adsorption**, v. 10, p. 69-77, 2004.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent, **Dyes and Pigments**. v. 74, p. 60–66. 2007.

OTERO, M.; ROZADA, F.; CALVO, L. F.; GARCIA, A. I.; MORAN, A. Kinetic and Equilibrium Modelling of the Methylene Blue Removal from Solution by Adsorbent Materials Produced from Sewage Sludges. **Biochemical Engineering Journal**, v. 15, p. 59-68, 2003.

ÖZACAR, M.; SENGİL, I. A. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 211- 224, 2003.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004.

PAPIC, S.; KOPRIVANAC, N.; BOZIÉ, A. L.; METES, A. Removal of Some Reactive Dyes from Synthetic Wastewater by Combined Al (III) Coagulation/Carbon Adsorption Process. **Dyes and Pigments**, v.62, p. 291-298, 2004.

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, n. 5, p. 766-772, 2005.

PAULA, H. C. B.; de PAULA, R. C. M.; BEZERRA, S. K. F.. Swelling and release kinetics of larvicide-containing chitosan/cashew gum beads. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 1, p. 395-400, 2006.

PAULA, H. C. B.; OLIVEIRA, E. F.; ABREU, F. O. M. S.; de PAULA, R. C. M.; MORAIS, S. M.; FORTE, M. M. C.. Esferas (Beads) de Alginato como Agente Encapsulante de Óleo de Croton Zehntneri Pax et Hoffm. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 112- 120, 2010.

PERLINGER, J. A.; EISENREICH, S. J. in: R.A. Baker (Ed.), **Organic Substances and Sediments in Water**, Lewis, Michigan, 1991, p. 49.

PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. Relatório Técnico, **Centro de Tecnologia de Processos e Produtos**. São Paulo, 2006.

RASHWAN, W. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption capacities of activated carbons derived from rice straw and water hyacinth in the removal of organic pollutants from water. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, p. 3, 2004.

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

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of Dyes from an Artificial Textile Dye Effluent by Two Agricultural Waste Residues, Corncob and Barley Husk. **Environment International**, v. 28, p. 29-33, 2002.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. **Journal of Physical Chemistry**, v. 110B, p. 16514-16525, 2006.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons. New York, 1984. 433 p.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead (II) Onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. Experimental Study and Modeling of basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 111-120, 2003.

- SHUKLA, A.; ZHANG, Y.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J. L.; SHUKLA, S. S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, **Journal of Hazardous Materials**, v. 95, p. 137–152, 2002.
- SHUKLA, A.; ZHANG, Y.H.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J. L.; SHUKLA, S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 95, p. 137–152, 2002.
- SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid Dye) from Aqueous Solutions. **Waste Management**, v. 21, p. 105-110, 2001.
- SUN, Q.; YANG, L.. The Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle. **Water Research**, v. 37, p. 1535-1544, 2003.
- SWARBRICK, J. T. Weeds of Australia: Salviniaceae, Primulaceae, Pontederiaceae. **Australia Weeds**, v.1, n.10, p. 21-27, 1981.
- TARAWOU, T.; JUNIOR, M. H.; VICENTE, J. L. Adsorption of Methyl Red by Water-Hyacinth (*Eichornia crassipes*) Biomass, **Chemistry & Biodiversity**, v. 4, p. 2236–2245, 2007.
- TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1980.
- TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. 6th. High Wycombe: C. Griffin, 1984.
- TÜNAY, O. Color removal from textile wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 9-16, 1996.
- VAN NESS, H. C.; SMITH, J. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 3 ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Koogan S.A., p. 593, 1980.
- VELINGS, N. M.; MESTDAGH, M. M. Proteins adsorption on calcium alginate gel beads. **Journal Bioactive Compatible Polymers**, v. 9, p. 133, 1995.
- WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of Dyes from Aqueous Solution – the Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, p. 201-206, 2001.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.
- YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 25-34, 2005.
- ZHENG, J.; FENG, H.; LAM, M. H.; LAM, P. K.; DING, Y.; YU, H. 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.

ZOLLINGER, H. R. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**, New York: VCH Publishers, Inc, 1991, p.103.