

Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorvente

Carlos Alexandre Holanda^a, Janilson Lima Souza^a, Clayane Carvalho dos Santos^a, Hildo Antônio dos Santos Silva^a, Sirlane Aparecida Abreu Santana^a, Maria Célia Pires Costa^b, Mario Sergio Schultz^c e Cícero Wellington Brito Bezerra^{a*}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580, São Luís – MA, Brasil

^bDepartamento de Química e Biologia, Universidade Estadual do Maranhão, 65055-970, São Luís – MA, Brasil.

^cNúcleo em Ecologia e Desenvolvimento Sócio-Ambiental, Universidade Federal de Macaé, 27910-970 Macaé – RJ, Brasil.

Article history: Received: 29 September 2014; revised: 24 February 2015; accepted: 17 March 2015. Available online: 26 June 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i2.622>

Abstract: In this work, the efficient removal of Remazol Turquoise textile dye onto water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) from aqueous solutions was investigated by batch method. The water hyacinth was collected, washed, dried, crushed and treated with a 0.25 mol L⁻¹ HNO₃, at 50 °C and by 24 h. Parameters such as pH_{pzc}, pH effect, contact time and temperature were considered. The kinetic and adsorption data were analyzed by using the Lagergren, Ho, Zeldowitsch (Elovich), and Weber-Morris models, and Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson, Sips and multilayers isotherm models, respectively. The best fitting modeling were Ho (50 mg L⁻¹), Elovich (1000 mg L⁻¹) and Sips. The thermodynamic parameters (ΔH_{ads} , ΔS_{ads} and ΔG_{ads}) and desorption tests showed that adsorption mechanism is dependent on several adsorbate/surface interactions.

Keywords: adsorption; water hyacinth; remazol turquoise; textile dye

1. INTRODUÇÃO

Há uma crescente preocupação com os efluentes gerados pelo setor têxtil em função do seu descarte em ambientes aquáticos. Ricos em corantes, estes efluentes afetam a atividade fotossintética nos sistemas hídricos, absorvendo e restringindo a penetração da radiação solar, reduzindo o nível de oxigenação do meio, além de serem bioacumulativos, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. [1-6]

Com o intuito de minimizar impactos ambientais, várias metodologias estão disponíveis para remover/degradar os corantes dos efluentes têxteis, tais como: processos oxidativos avançados [7], eletrofloculação [8], degradação eletroquímica [9], ozonização [10], degradação fotoeletroquímica [11], fotocatalise [12], degradação biológica [13], fluxo subcrítico [14], e adsorção [15]. A adsorção apresenta vantagens em relação às demais técnicas, em função do custo e praticidade, podendo empregar adsorventes naturais, a exemplo de lignocelulósicos, dando destino a resíduos agrícolas, possibilitando a recuperação do adsorvato e a consequente reutilização do material

adsorvente [16, 17].

Diversas pesquisas foram e estão sendo realizadas utilizando lignocelulósicos como adsorventes, a exemplo dos resíduos agrícolas das culturas de arroz [18], banana [19], caju [20], cana [21], coco babaçu [22], coco verde [23], milho [24] e noz pecã [25]. Dentro desta perspectiva, a biomassa aguapé (*Eichhornia crassipes*) vem sendo igualmente estudada como agente de adsorção e fitorremediador de áreas impactadas com corantes [26, 27], metais pesados [28, 29] e outros contaminantes [30].

O aguapé é uma macrófita aquática, encontrada amplamente distribuída nas regiões tropicais e subtropicais, classificada como planta aquática flutuante livre, e pertencente à família Pontederidaceae, que se reproduz por sementes e de forma vegetativa e que devido a eutrofização no ambiente, prolifera com facilidade, afetando a dinâmica do ecossistema e o desenvolvimento dos organismos aquáticos, gerando gastos para o controle do seu crescimento [31]. Segundo Manfrinato [32] a biomassa de aguapé varia bastante e é de rápida

*Corresponding author. E-mail: cwb.bezerra@ufma.br

proliferação, podendo chegar, no Brasil, a média de 250 a 300 ton/ha.

O presente trabalho tem o duplo objetivo de verificar um destino útil para a expressiva biomassa local dos aguapés, avaliando o seu potencial como adsorvente, bem como remover e recuperar do meio aquoso, o corante têxtil turquesa remazol.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Todos os reagentes (HCl, HNO₃, KOH e KBr) empregados foram de grau analítico (Merck ou Aldrich).

O corante têxtil turquesa remazol (Dye Star) foi gentilmente fornecido pela Indústria de Tolhas São Carlos, localizada na cidade de São Carlos – SP, e foi empregado sem prévia purificação. A estrutura química do corante turquesa remazol está ilustrada pela Figura 1. As diversas soluções deste corante foram preparadas em condições controladas de pH e força iônica, através da adição de HCl, KOH e KBr.

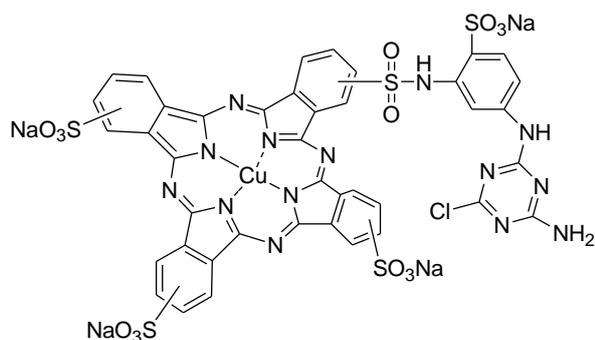


Figura 1. Fórmula estrutural do corante têxtil turquesa remazol

Eichhornia crassipes foi obtida no município de Paço do Lumiar, Estado do Maranhão.

Preparação da biomassa

As plantas coletadas foram lavadas, secas em estufa (50 °C) e trituradas (raiz, caule e folhas) em moinho de facas De Leo, modelo Wiley, obtendo-se uma faixa granulométrica de 44-210 µm. A biomassa foi tratada com uma solução de HNO₃ 0,25 mol L⁻¹ (em uma razão de 1,0 g:20 mL), em refluxo a 50 °C e por 24 h. Posteriormente, o material foi filtrado, submetido a diversas lavagens com água destilada (até pH

constante) para a remoção do excesso de ácido nítrico, e seco em estufa a 50 °C.

Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos sólidos de aguapé *in natura* (AIN) e tratado com HNO_{3(aq)} (AAN) foram determinados em um analisador elementar da Perkin Elmer, modelo 2400.

Determinação do pH no ponto de carga zero (pHpzc)

De modo geral, para 100,0 mg de amostra foram adicionados 25 mL de soluções aquosas com valores definidos de pH (pH_{inicial}) correspondentes à faixa de 2 a 12. As soluções ácidas foram preparadas com HCl/(KBr 0,1 mol L⁻¹) e as soluções alcalinas com KOH/(KBr, 0,1 mol L⁻¹). Os sistemas foram deixados sob agitação constante durante 24 horas, à temperatura de 25 °C, e após este tempo de contato, foram filtrados e registrados os valores do pH (pH_{final}), empregando-se um pHmetro Hanna, modelo 21, acoplado com um eletrodo de vidro combinado e com correção de temperatura [33].

Influência do pH

O efeito do pH na adsorção foi verificado pelo método em batelada, à temperatura de 25 °C. Soluções do corante, na concentração 200 mg L⁻¹, foram preparadas nos intervalos de pH 2 a 6. Valores superiores de pH não foram explorados neste estudo em virtude da maior facilidade de liberação de extrativos do aguapé, geralmente polifenóis. A metodologia empregada foi a seguinte: 100,0 mg dos respectivos adsorventes (AIN e AHN) foram colocados em contato com 25 mL de cada uma das soluções do corante, sob constante agitação e por 24 h. Após este tempo, as misturas foram centrifugadas e as novas concentrações determinadas por espectrofotometria na região do UV-Vis. Curvas analíticas tinham sido previamente obtidas, observando-se sempre o comprimento de onda máximo do corante no respectivo valor do pH. O equipamento empregado foi o Espectrofotômetro da Shimadzu, modelo 2550.

A quantidade adsorvida Γ (mg g⁻¹) foi determinada de acordo com a Equação 1, onde C_i (mg L⁻¹) e C_f (mg L⁻¹) correspondem às concentrações inicial e final (equilíbrio) do corante, respectivamente;

m (g) equivale à massa do adsorvente e V (L) representa o volume utilizado da solução do corante.

$$\Gamma = (C_i - C_f)(V/m) \quad (1)$$

Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados para duas concentrações do corante (50 e 1000 mg L⁻¹), ambas preparadas em valor de pH correspondente ao máximo de adsorção, e para três valores de temperaturas (10, 25 e 40 °C). Resumidamente, a 100,0 mg dos adsorventes foram adicionados 25 mL das respectivas soluções do

corante, sob agitação orbital constante, temperatura definida e pelos tempos de contato no intervalo de 5 - 240 min. Após estes tempos, as misturas foram centrifugadas e submetidas à análise espectrofotométrica para a determinação das concentrações do corante em solução. Para avaliar o processo cinético de adsorção foram aplicados os modelos cinéticos propostos por Lagergren (pseudo-primeira ordem) [34], Ho (pseudo-segunda ordem) [35], Zeldowitsch (Elovich) [36] e o modelo de Weber-Morris [37] (difusão intrapartícula). As equações que representam estes modelos encontram-se resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Equações representativas dos modelos cinéticos, de equilíbrio e para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos.

Modelos		Expressão Matemática	Eq. Referência
Cinéticos	Lagergren	$\Gamma = \Gamma^\circ(1 - e^{-k_1 t})$	2 [34]
	Ho	$\Gamma = [(\Gamma^\circ)^2 k_2 t] / (1 + \Gamma^\circ k_2 t)$	3 [35]
	Elovich	$\Gamma = (1/\beta)[\ln(\alpha\beta) + \ln(t)]$	4 [36]
	Weber-Morris	$\Gamma = k_d \sqrt{t} + I$	5 [37]
Isotermas	Freundlich	$\Gamma = K_F C_{eq}^{1/n_F}$	6 [38]
	Langmuir	$\Gamma = \Gamma^\circ K_L C_{eq} / (1 + K_L C_{eq})$	7 [39]
	Temkin	$\Gamma = \log(K_T C_{eq})^B$	8 [40]
	Redlich-Peterson	$\Gamma = a_{RP} C_{eq} / (1 + K_{RP} C_{eq}^g)$	9 [41]
	Sips	$\Gamma = \Gamma^\circ K_S C_{eq}^{1/n_S} / (1 + K_S C_{eq}^{1/n_S})$	10 [42]
	Multicamadas	$\Gamma = \Gamma^\circ K_1 C_{eq} / \{(1 - K_2 C_{eq})[(K_1 - K_2)C_{eq}]\}$	11 [43]
Parâmetros Termodinâmicos	Const. de equilíbrio	$K_{eq} = \Gamma / (\Gamma^\circ - \Gamma) C_{eq}$	12 [44]
	Van't Hoff	$\ln K_{eq} = (\Delta S_{ads}/R) - (\Delta H_{ads}/RT)$	13 [44]
	Van't Hoff derivada	$\partial(\ln K_{eq}) / \partial(T^{-1}) = -\Delta H_{ads}/R = b + 2c/T^*$	14 [44]
	Termodinâmica	$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$	15 [44]

* Regressão polinomial de segunda ordem, $y = a + b.x + c.x^2$; Γ (mg.g⁻¹) é a quantidade adsorvida do corante num determinado instante, Γ° (mg.g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, k_1 (min⁻¹), k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹), α (g.mg⁻¹.min⁻¹) e k_d (mg.g⁻¹.min^{-1/2}) são constantes relacionadas à velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, respectivamente, e β (g.mg⁻¹) e I (mg.g⁻¹) são parâmetros relacionados à extensão da energia de ativação da cobertura superficial e ao efeito da interface adsorvato-adsorvente, respectivamente. K_F (L.g⁻¹), K_L (L.mg⁻¹), K_T (L.g⁻¹), K_{RP} (mg.L⁻¹)^g, K_S (mg.L⁻¹)^{1/n_S}, K_1 (L.mg⁻¹) e K_2 (L.mg⁻¹) são constantes relacionadas aos modelos isotérmicos de Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson, Sips e multicamadas, respectivamente, n_F , g e n_S são parâmetros relacionados à extensão da energia dos sítios superficiais, B é uma constante obtida a partir da expressão $B = RT/b$ (onde b , J.mol⁻¹, é um parâmetro relacionado ao calor de adsorção, T é a temperatura absoluta, K , e R é a constante universal dos gases, 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) e a_{RP} (L.g⁻¹) é o produto da capacidade máxima de formação da monocamada e a constante de Langmuir ($a_{RP} = \Gamma^\circ.K_L$). b e c são coeficientes de regressão polinomial, T é a temperatura do sistema adsortivo (K) e R é a constante dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹).

Equilíbrio de adsorção

A obtenção das isotermas de adsorção seguiu os mesmos procedimentos dos ensaios cinéticos, respeitando-se o tempo de contato para o equilíbrio e variando-se as concentrações do corante (faixa de 50 -

1000 mg L⁻¹). Os dados de equilíbrio assim obtidos foram avaliados pelos modelos Freundlich [38], Langmuir [39], Temkin [40], Redlich-Peterson [41], Sips [42] e multicamadas [43]. As equações que representam estes modelos encontram-se resumidas na Tabela 1.

Todos os experimentos em batelada foram realizados em banho térmico, nas temperaturas correspondente a 10, 25 e 40 °C ± 0,5 °C. Os ajustes dos modelos foram avaliados pelos coeficientes de determinação (R²) e qui-quadrado (χ²), nos modelos isotérmicos, também foram utilizados o somatório dos erros quadrados (SEQ) e a estimativa dos erros padrão (EEP), para padronizar o número de variáveis presentes nos modelos. As Equações 16, 17, 18 e 19 representam esses parâmetros de avaliação [45].

$$R^2 = \frac{\sum(\Gamma_T - \Gamma_{ME})^2}{\sum(\Gamma_T - \Gamma_{ME})^2 + \sum(\Gamma_T - \Gamma_E)^2} \quad (16)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(\Gamma_E - \Gamma_T)^2}{\Gamma_T} \quad (17)$$

$$SEQ = \sum_{i=1}^n (\Gamma_E - \Gamma_T)^2 \quad (18)$$

$$EEP = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (\Gamma_E - \Gamma_T)^2} \quad (19)$$

Onde Γ_T (mg g⁻¹), Γ_E (mg g⁻¹) e Γ_{ME} (mg g⁻¹) representam as quantidades adsorvidas teórica, experimental e a média experimental, respectivamente, n é o número de experimentos realizados, e p é o número de parâmetros utilizados no modelo.

Determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram calculados a partir dos dados isotérmicos. A constante de equilíbrio (K_{eq}), a entalpia (ΔH_{ads}), a entropia (ΔS_{ads}) e a energia de Gibbs (ΔG_{ads}) foram determinadas segundo indicado por Cestari e colaboradores [44]. Todas as equações empregadas encontram-se descritas na Tabela 1.

Ensaio de dessorção do corante

Uma massa de 3 g do adsorvente foi saturada com uma solução do corante (1000 mg L⁻¹), centrifugada e seca à 50 °C. Massas de 100,0 mg deste material foram colocadas em equilíbrio com 25 mL de soluções KOH/(KCl, 0,1 mol L⁻¹) nos pH's 8 e 11. Após 3 h, o sistema foi centrifugado e determinado à quantidade dessorvida do corante de acordo com a Equação 20.

$$\Gamma_{des} = \frac{C_{des}}{C_{ads}} 100 \quad (20)$$

Onde Γ_{des} (%) é a quantidade dessorvida, C_{ads} e C_{des} são as concentrações adsorvidas e dessorvidas (mg L⁻¹), respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise elementar, pH_{pzc} e influência do pH

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, antes e depois do tratamento ácido, foram: % C = 32,8 e 43,9; % H = 4,9 e 5,7; % N = 2,0 e 2,3. Os aumentos nos teores desses elementos sugerem alterações na constituição química da biomassa com o tratamento, possivelmente oriundas da solubilização de extrativos e protonação de alguns sítios ácidos.

O pH_{pzc} consiste no valor do pH em que há um equilíbrio de cargas na superfície adsorvente/solução, de tal modo que ΔpH = 0 (ΔpH = pH_i - pH_f). Os valores de pH_{pzc}'s estimados experimentalmente foram 7,2 e 3,2 para AIN e AHN, respectivamente, conforme ilustra a Figura 2a. Estes valores representem uma estimativa da condição de neutralidade de carga na superfície adsorvente quando em contato com soluções aquosas e evidenciam que o tratamento proposto imprime alterações na superfície dos sólidos. Ambos os sólidos perturbam o equilíbrio hidrogeniônico do meio, sendo que o AHN apresenta grupos funcionais já protonados e com valores de pK inferiores aos grupos presentes no AIN. Este grupos começam a se dissociar em valores de pH já imediatamente superiores a 3 (pH_f < pH_i ∴ ΔpH > 0), enquanto que os grupos do AIN captam íons H⁺ do meio (pH_f > pH_i ∴ ΔpH < 0) até pH próximo da neutralidade. Outros grupos, provavelmente agora nitrogenados, sofrem desprotonação acima de pH 11 e estão presentes em ambas as matrizes. Com relação aos valores de pH_{pzc} encontrados neste trabalho, constata-se que estão de acordo com os relatados para outros lignocelulósicos. Zheng *et al.* [25], El-Sayed [46] e Vieira *et al.* [47], por exemplo, encontraram para a raiz de *Eichhornia crassipes*, fibra de palmeira e mesocarpo de coco babaçu *in natura*, respectivamente, os valores de pH_{pzc}'s de 6,6; 7,2 e 6,7. Lu *et al.* [48] trataram a grama com diversos reagentes, dentre eles, ácido fosfórico (0,6 mol L⁻¹) e ácido cítrico nas concentrações de 0,1; 0,6 e 1,0 mol L⁻¹ obtendo os respectivos valores de pH_{pzc}, 4,8; 5,0; 3,8 e 3,6. Outros pH_{pzc}'s de lignocelulósicos com alterações superficiais foram determinados por Aziz *et al.* [49] (2,6; caroços de azeitonas) Chen *et al.* [50] (2,9; palha de milho) e Silva *et al.* [51] (4,1; bagaço de cana).

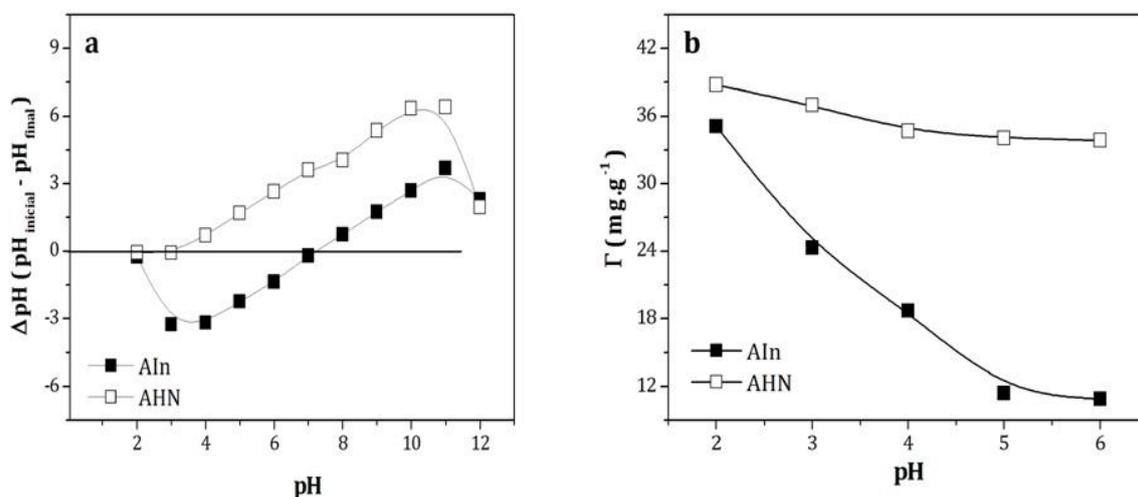


Figura 2. Efeito do pH (a) no equilíbrio de protonação dos grupos superficiais dos sólidos: aguapé in natura (AIN) e aguapé tratado com HNO_3 (AHN) e estimativa dos valores de pH_{pzc} e (b) na remoção do corante turquesa remazol de soluções aquosas ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

O efeito do pH na adsorção do corante para os sólidos AIN e AHN está ilustrado na Figura 2b. Os perfis diferentes das duas curvas indicam variações nos grupos funcionais dos dois sólidos promovidas pelo tratamento com o ácido oxidante, em concordância com os dados de pH_{pzc} . Interessante observar que o mecanismo de adsorção do corante turquesa de remazol com o AHN, em contraste com o AIN, não é muito influenciado pela variação do pH. Considerando que para ambos os casos o corante estará nas mesmas concentração e carga, aniônico em toda a faixa de pH investigada, as alterações observadas são decorrentes das heterogeneidades funcional e estrutural dos adsorventes. O contato com a solução de HNO_3 deve ter promovido a geração de grupos oxigenados protonados na superfície e favorecido alterações na porosidade do material. [52]

A protonação dos grupos ativos do AIN mostrou-se condição indispensável para que a adsorção deste corante aconteça, tendo em vista a diminuição da quantidade removida à medida que o pH da solução se aproximava do pH_{pzc} do adsorvente (7,2). De outra parte, o mecanismo dominante para o sólido tratado, AHN, não deve envolver unicamente sítios protonados, já que há remoção do corante para valores de pH da solução superiores ao pH_{pzc} deste sólido (3,2). [41,42] Além da maior independência do pH, o AHN também apresentou uma maior capacidade de remoção do corante, justificando a escolha deste adsorvente para os estudos subsequentes, bem como a fixação do pH 2,0 para os ensaios de adsorção. Nestas condições de pH, assume-se que o corante estará na sua forma aniônica, em virtude da existência dos grupos sulfônicos RSO_3^-

com valores de pK_a negativos ou próximos de 0, a exemplo do ácido metanosulfônico, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, cujo valor é -2,6 em meio aquoso. [53]

Cinética de adsorção

Os perfis cinéticos da adsorção do corante turquesa remazol por AHN são mostrados, para a temperatura de 25°C , nas Figura 3. Outras temperaturas (10 e 40°C) foram também analisadas. O tempo requerido para que o contato possibilitasse ao sistema atingir o equilíbrio foi de, aproximadamente, 150 min, para os dois valores de concentração investigados, $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Os resultados experimentais, avaliados por regressão não linear e segundo os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem [34], segunda ordem [35] e Elovich [36], estão incluídos nos gráficos das Figura 3. e os respectivos parâmetros cinéticos das modelagens, para todas as temperaturas investigadas (10 , 25 e 40°C), encontram-se expressos na Tabela 2.

As quantidades experimentais máximas removidas (Γ , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio a 25°C foram $10,05$ ($\approx 80\%$) e $85,76$ (35%) para as concentrações respectivas do corante de 50 e $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os modelos que apresentaram os valores mínimos para ambas as funções de erro (R^2 e χ^2), concentrações de 50 e $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foram, respectivamente, os de segunda ordem e o de Elovich.

Como há diferenças significativas entre a proporção de sítios do adsorvente por moléculas do

corante em solução para ambos os casos, é possível e esperada a alteração no mecanismo cinético. [28] O modelo de Elovich considera que a etapa determinante da adsorção é a difusão das moléculas do corante [54] e para verificar a importância da difusão no processo

da adsorção, o modelo da difusão intrapartícula foi aplicado. Os resultados estão apresentados na Figura 4 e revelam, a partir dos valores da inclinação das curvas (coeficientes de difusão), que a difusão é mais pronunciada para a menor concentração do corante.

Tabela 2. Resultados da modelagem cinética não linear dos dados experimentais para a adsorção do corante turquesa remazol (50 e 1000 mg.L⁻¹) em Aguapé, de acordo com os modelos propostos por Lagergren, Ho e Elovich.

Modelo	Parâmetro	T1 (10 °C)	T2 (25 °C)	T3 (40 °C)
50 mg.L⁻¹				
Lagergren	Γ° (mg.g ⁻¹)	8,88	9,25	11,57
	k_1 (min ⁻¹)	3,48x10 ⁻²	4,15x10 ⁻²	4,58x10 ⁻²
	R ²	0,957	0,931	0,957
	χ^2	0,29	0,43	0,41
Ho	Γ° (mg.g ⁻¹)	10,38	10,45	13,14
	k_2 (L.mg ⁻¹)	3,96x10 ⁻³	5,25x10 ⁻³	4,57x10 ⁻²
	R ²	0,978	0,974	0,989
	χ^2	0,15	0,16	0,11
Elovich	Γ° (mg.g ⁻¹)	9,39	10,47	14,25
	β (g.mg ⁻¹)	0,52	0,50	0,44
	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	1,40	1,55	2,89
	R ²	0,959	0,972	0,962
	χ^2	0,28	0,18	0,36
1000 mg.L⁻¹				
Lagergren	Γ° (mg.g ⁻¹)	66,06	77,26	87,34
	k_1 (min ⁻¹)	5,18x10 ⁻²	3,91x10 ⁻²	6,87x10 ⁻²
	R ²	0,757	0,657	0,684
	χ^2	57,95	115,45	105,87
Ho	Γ° (mg.g ⁻¹)	73,75	87,45	94,68
	k_2 (L.mg ⁻¹)	9,90x10 ⁻⁴	6,30x10 ⁻⁴	1,17x10 ⁻³
	R ²	0,907	0,817	0,866
	χ^2	22,13	61,48	45,04
Elovich	Γ° (mg.g ⁻¹)	82,63	83,24	86,45
	β (g.mg ⁻¹)	0,08	0,07	0,07
	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	21,75	21,23	56,99
	R ²	0,987	0,938	0,950
	χ^2	3,04	20,75	16,81

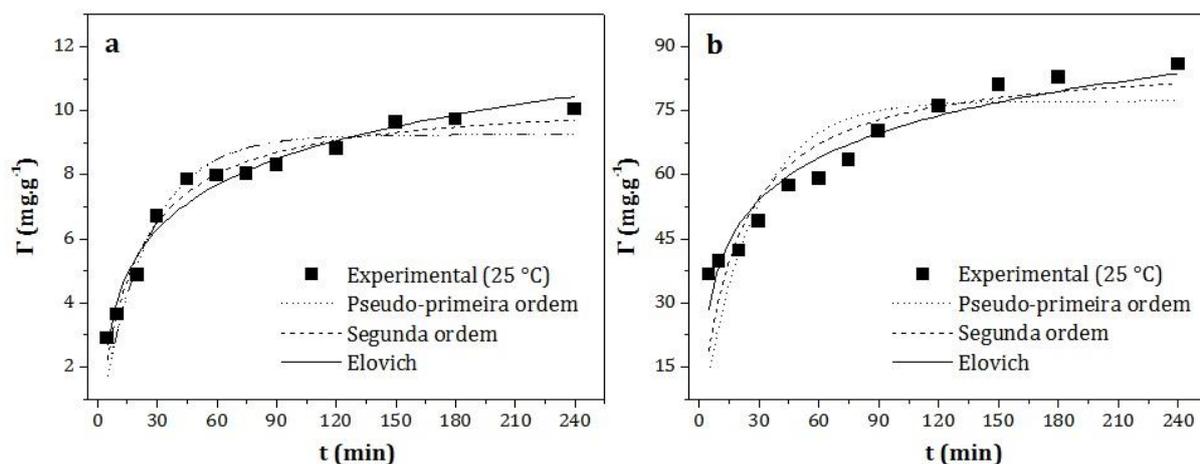


Figura 3. Cinéticas e modelagens não lineares para a adsorção do corante turquesa de remazol pelo sólido AHN, a 25 °C, e pH 2,0. Concentrações do corante: (a) 50 e (b) 1000 mg.L⁻¹.

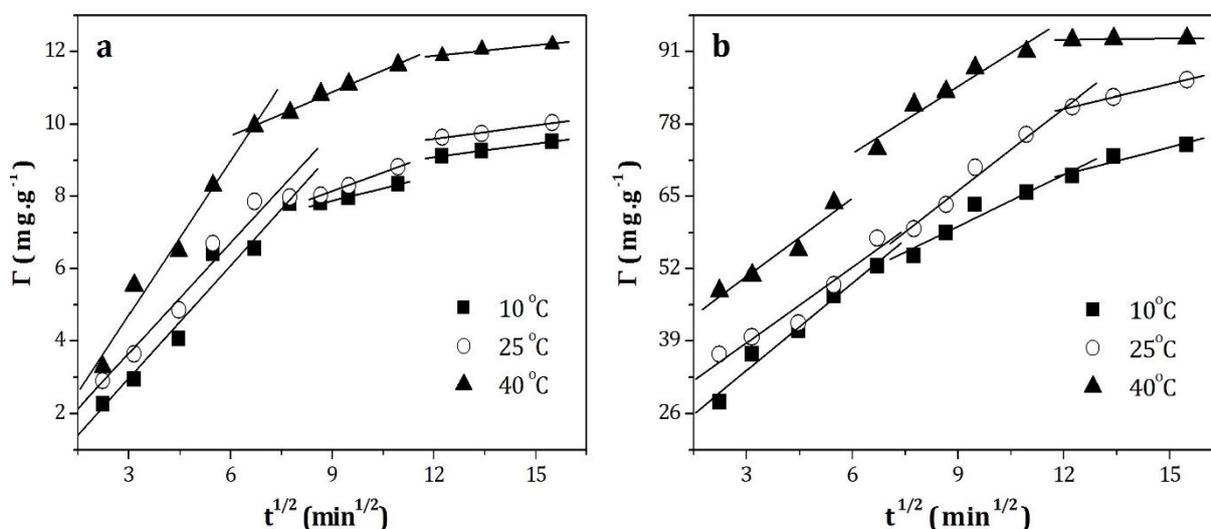


Figura 4. Curvas de modelagens por difusão intrapartícula das cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol pelo sólido AHN, nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C e pH 2,0. Concentrações do corante: (a) 50 e (b) 1000 mg.L⁻¹.

Considerando que a adsorção acontece em meio a HCl/KCl, 0,1 mol L⁻¹, o aumento na concentração do corante aniônico possibilita um aumento nas interações intermoleculares, o que dificultaria a mobilidade das moléculas em solução tornando a difusão mais crítica. Assim, o aumento da temperatura da solução, ao perturbar estas interações, favoreceria a difusão e ao processo de remoção do corante, em concordância com as observações experimentais. [43]

Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção estão ilustradas na Figura 5, bem como os perfis não lineares das modelagens realizadas. Os valores dos parâmetros previstos pelos modelos isotérmicos estão expressos na Tabela 3. Os resultados experimentais obtidos foram avaliados segundo uma análise estatística (SQE e EEP). Baixos valores de SQE e EEP indicam pequena dispersão entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo, bem como valores de R² próximos da unidade. De acordo com estes parâmetros, e para todas as temperaturas investigadas, o modelo de Sips [42] mostrou-se o mais adequado para simular os dados experimentais.

Tabela 3. Parâmetros isotérmicos dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson, Sips e multicamadas.

Modelo	Parâmetro	T1 (10 °C)	T2 (25 °C)	T3 (40 °C)
Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)	2,12	1,33	22,72
	n_F	1,84	1,54	4,33
	R ²	0,994	0,986	0,895
	SQE	41,27	173,30	1220,05
	EEP	1,51	3,10	8,23
Langmuir	Γ° (mg.g ⁻¹)	106,01	122,87	92,34
	K_L (L.mg ⁻¹)	2,90x10 ⁻³	2,92x10 ⁻³	6,62x10 ⁻²
	R ²	0,990	0,980	0,977
	SQE	81,22	218,39	311,22
	EEP	2,12	3,48	4,16
Temkin	K_T (L.g ⁻¹)	0,09	0,13	2,74
	B	35,81	36,74	30,01
	R ²	0,861	0,779	0,970
	SQE	825,54	1688,09	580,96
	EEP	6,77	9,68	5,68
Redlich-Peterson	a_{RP} (L.g ⁻¹)	5,46	5,20	28,12
	K_{RP} (mg.L ⁻¹) ^{-g}	1,26	1,71	0,80
	G	0,57	0,48	0,84
	R ²	0,973	0,988	0,957
	SQE	166,97	118,72	491,95
	EEP	3,13	2,64	5,38
Sips	Γ° (mg.g ⁻¹)	175,00	300,00	98,55
	K_s (mg.L ⁻¹) ^{-1/n_S}	5,10x10 ⁻³	3,92x10 ⁻³	1,31x10 ⁻¹
	n_S	1,32	1,40	1,39
	R ²	0,996	0,991	0,990
	SQE	34,17	101,37	116,95
	EEP	1,42	2,44	2,62
Multicamadas	Γ° (mg.g ⁻¹)	54,09	53,77	94,84
	K_1 (L.mg ⁻¹)	8,70x10 ⁻³	1,13x10 ⁻²	5,80x10 ⁻²
	K_2 (L.mg ⁻¹)	4,78x10 ⁻⁴	6,36x10 ⁻⁴	0,00
	R ²	0,987	0,978	0,976
	SQE	89,48	209,26	310,50
	EEP	2,29	3,51	4,27

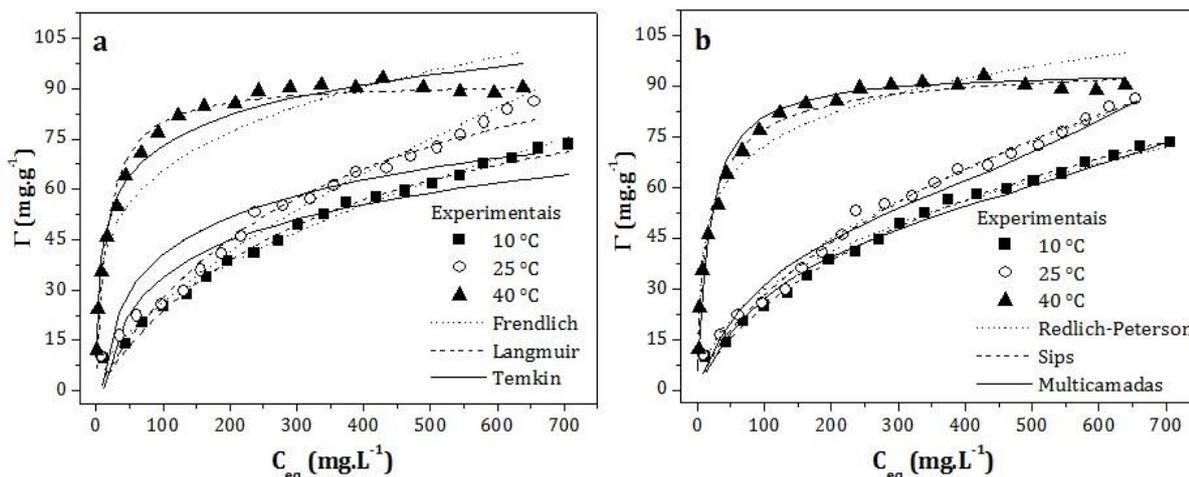


Figura 5 . Isothermas de adsorção do corante turquesa nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C, e modelos isotérmicos com (a) dois parâmetros e (b) três parâmetros

A expressão matemática da isoterma de Sips representa uma forma combinada das isothermas de dois parâmetros de Langmuir e Freundlich, tendendo para um ou outro caso, em função da maior ou menor concentração do adsorbato em solução, respectivamente, e do parâmetro de heterogeneidade, n_s (Tabela 1) [55]. Quando mais próximo da unidade este parâmetro, mais a equação se aproxima da de Langmuir, conforme pode ser visto a temperatura de 40 °C, em função da melhor definição do platô.

Em acordo com os dados cinéticos, a maior eficiência de remoção ocorreu na temperatura de 40 °C, sendo a quantidade máxima adsorvida do corante equivalente a, aproximadamente, 90 mg g⁻¹. Esta capacidade de adsorção pode ser considerada elevada, se compararmos com valores apresentados por outros lignocelulósicos. Os mesocarpos de coco verde [45] *in natura* e após lavagem, por exemplo, apresentaram as quantidades máximas de remoção de 15 e 60 mg g⁻¹, respectivamente, enquanto para o epicarpo [44] e mesocarpo [46] de coco babaçu, ambos *in natura*, os valores foram inferiores a 5 mg g⁻¹.

Os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson corroboram com o modelo de Sips quanto à heterogeneidade da superfície do adsorvente. O modelo de multicamada apresenta menores erros para baixas temperaturas, onde não há a definição de saturação, mas não descreve os processos de adsorção.

Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram

calculados indiretamente a partir da equação polinomial de Van't Hoff ($\ln K_{eq} = a + b/T + c/T^2$), a qual correlaciona a constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura. [36] A Figura 6 ilustra o comportamento termodinâmico da adsorção do corante turquesa remazol pelo AHN e na Tabela 4 estão descritos os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos.

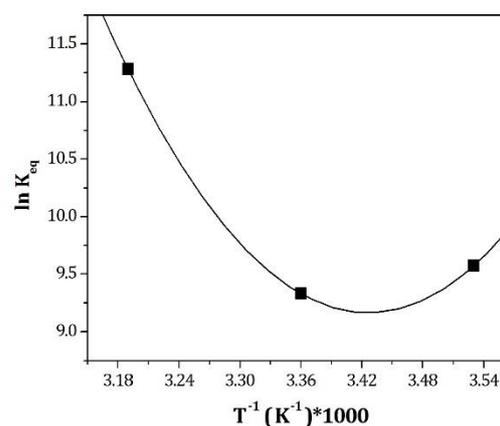


Figura 6 . Regressão polinomial da equação de Van't Hoff.

Para todas as temperaturas investigadas a adsorção mostrou-se exergônica ($\Delta G < 0$), entretanto, a exemplo de outros trabalhos da literatura [44,56], os parâmetros termodinâmicos ΔH_{ads} e ΔS_{ads} mostraram-se dependentes da temperatura. De fato, à temperatura de 10 °C, o comportamento do sistema quanto a entalpia e entropia foi diferenciado das demais temperaturas: ambos os parâmetros foram negativos. Á

medida que a temperatura se elevou, o fator entrópico passou a ser dominante e a adsorção mais favorável, indicando que há uma nítida alteração no mecanismo.

Sistemas endotérmicos são, de fato, favorecidos pelo o aumento da temperatura.

Tabela 4. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante turquesa.

Temperatura (K)	lnK _{eq}	ΔH _{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS _{ads} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG _{ads} (kJ.mol ⁻¹)
283	9,6	-67,5	-159,0	-22,5
298	9,3	44,5	227,0	-23,1
313	11,3	145,8	559,8	-29,3

Em adição, a elevação da temperatura da solução representa aumento na energia cinética molecular, o que ocasiona aumento na mobilidade (difusão) das moléculas do corante, bem como maior liberação de moléculas do solvente, tanto da esfera de hidratação do corante, como dos sítios de adsorção, corroborando com os valores positivos de ΔS_{ads}. [47,48]

Como os parâmetros termodinâmicos são influenciados pela natureza das interações existentes no meio (eletrostáticas, covalente, pontes de hidrogênio, interação não polar, solvatação, ligações por elétrons π deslocalizados, etc.) [49], ainda que com ressalvas e em nível de estimativa, podem-se empregar estes parâmetros para se inferir sobre a natureza do mecanismo da adsorção, se prioritariamente físico ou químico. Alkan *et al.* [57] consideram que a ΔH_{ads} entre 40 e 120 kJ mol⁻¹ caracteriza quimissorção, e Bekci, Seki e Cavas [58] consideram que a ΔG_{ads} entre 0 e 20 kJ mol⁻¹ caracteriza fisissorção. De acordo com estas faixas de valores e considerando os resultados apresentados na Tabela 3, o mecanismo de adsorção do corante turquesa remazol em AHN pode, então, ser melhor considerado como de natureza química, o que dificultaria procedimentos de dessorção do corante.

Na expectativa de verificar este fato, foram realizados alguns ensaios de dessorção e os valores percentuais obtidos foram inferiores a 2% e 16%, baixos portanto, para os pH's 8 e 11, respectivamente.

Buwaneswari e Kannan [59], por exemplo, conseguiram dessorver 95 % do corante laranja de metila da superfície das raízes da planta Brinjal (ΔG_{ads} < - 10 kJ mol⁻¹) com água, a 80 °C, e Akkaya e Akkaya [60] reutilizaram um compósito para a remoção de UO₂²⁺ e Th⁴⁺, por seis vezes, constatando a facilidade de dessorção destes íons, cujos valores de ΔG_{ads} foram -11,8 e -11,6 kJ mol⁻¹, respectivamente.

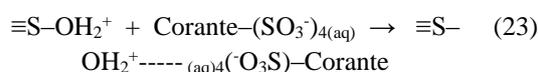
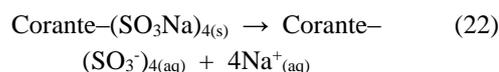
Uma baixa dessorção foi obtida por Chatterjee *et al.* [61] que variaram o pH entre 8 e 12 para dessorver

o corante vermelho do Congo, o percentual máximo dessorvido foi 21,2% e pouco afetado pela variação do pH. Apesar dos autores não terem calculado os parâmetros termodinâmicos, concluem que o modelo de isoterma que explica os dados experimentais é o Langmuir, notadamente para um sistema caracterizado pela quimissorção.

Certamente que a dessorção poderá ser facilitada com emprego de solventes que apresentem afinidades pelo adsorvato, e não apenas pela alteração do pH. Machado *et al* [62] utilizaram vários eluentes para dessorver o vermelho reativo M-2BE da superfície de nanotubos de carvão e carvão ativado. Eles observaram que apenas os nanotubos eluídos com metanol e hidróxido de sódio (4,0 mol L⁻¹) poderiam ser reutilizados.

Os estudos de dessorção do turquesa, por este trabalho, foram conduzidos apenas com solução aquosa alcalina, havendo assim a possibilidade de aumentar o percentual dessorvido e, conseqüentemente, a reutilização do AHN.

O aumento na quantidade dessorvida de 8x com o aumento da concentração dos íons hidróxidos sugere que o processo de adsorção do corante é governado por interações eletrostáticas (pH 2 < pHPzc). As Equações 21-23 ilustram esta ideia.



A Equação 21 representa a protonação de sítios oxigenados na superfície do material e no pH da adsorção, pH 2. A Equação 22 declara a solubilidade

do corante em meio aquoso e a sua natureza aniônica, enquanto a Equação 23 ilustra uma das possíveis interações entre o adsorvente e corante, talvez a passível de dessorção via alteração do pH do meio. Contudo, o mecanismo de adsorção do corante é complexo, como sugere a Figura 2b e não pode se restringir a pontes de hidrogênio e ou outras interações eletrostáticas. Caso tais forças fossem predominantes, em pH acima do valor de pHpzc do AHN (pH > 3,2) não se deveria observar adsorção significativa, já que a superfície estaria também carregada negativamente. A

Figura 7 resume algumas das interações possíveis entre o AHN (grupos -OH do C2 e C6 da celulose) e o turquesa de remazol. [63,64] a *Eichhornia crassipes* é composta basicamente de celulose (29%), hemicelulose (20%) e lignina (14%). Em geral, as moléculas de celulose são mantidas enfileiradas, paralelas, por ligações de hidrogênio. [63] A hemicelulose e a lignina não estão representadas na ilustração, por simplificação do modelo, mas devem interagir também com o corante.

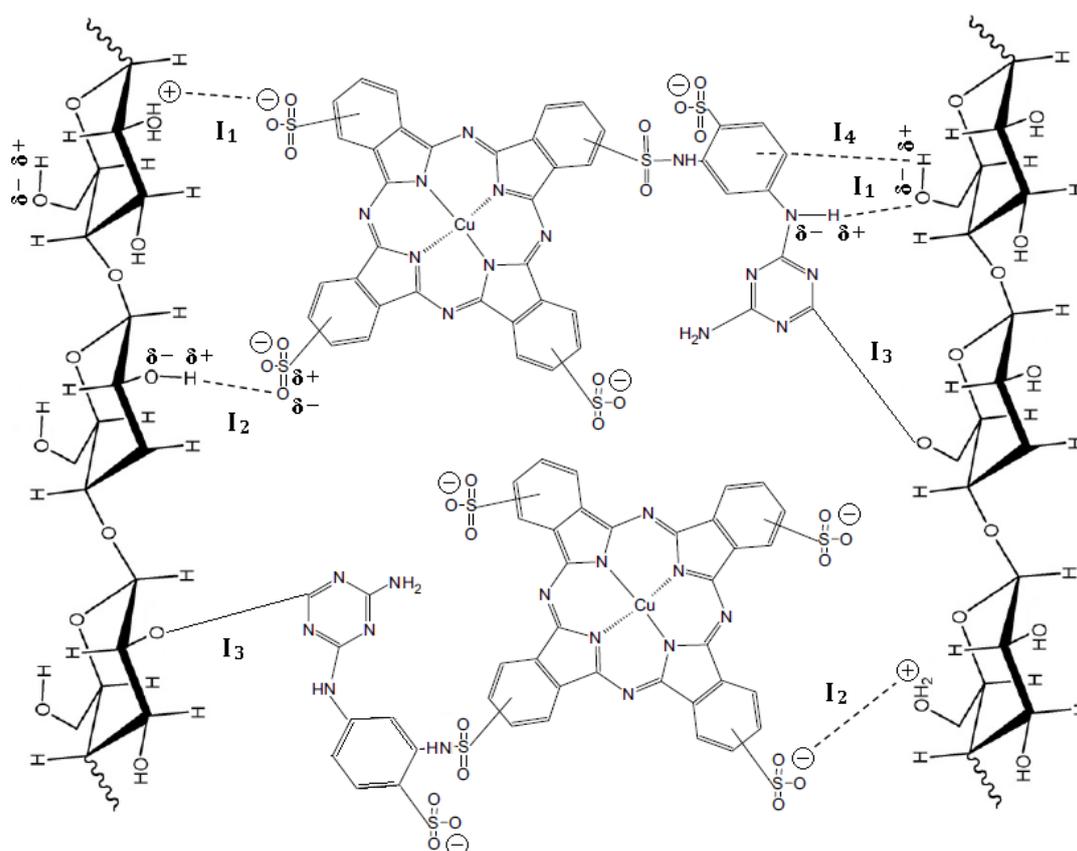


Figura 7. Interações adsorvato-adsorvente: I₁ atração eletrostática, I₂ ponte de hidrogênio (ligação de hidrogênio), I₃ ligação química e I₄ elétrons π deslocalizados.

Sendo assim, o processo de adsorção do corante turquesa remazol, em pH 2, ocorre por atração eletrostática, formação de pontes de hidrogênio, mas também por interações mais fortes que não rompidas pela variação do pH, sugerindo ligação covalente ou via os elétrons π deslocalizados.

4. CONCLUSÃO

A análise dos resultados experimentais da adsorção do corante turquesa remazol pelo aguapé tratado com ácido nítrico (AHN) permite inferir que

este adsorvente pode ser aplicado na recuperação de efluentes contaminados com corantes aniônicos, particularmente o turquesa de remazol, e com capacidade de remoção superior a outros lignocelulósicos já relatados. O deslocamento do pHpzc, após tratamento do adsorvente para regiões mais ácidas, favoreceu a adsorção em eficiência, maior número de corante adsorvido por massa de adsorvente, como diminuiu a influência do pH no processo de remoção. As cinéticas, as isotermas e os parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante mostraram a influência positiva da temperatura no processo

adsorvivo (processo endotérmico). A modelagem cinética revelou uma alteração no mecanismo em função da concentração do adsorvato, do modelo de pseudo-segunda ordem para Elovich, e o modelo de Weber-Morris evidenciou que a difusão intrapartícula ocorre, preponderantemente, para menores concentrações do adsorvato. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de isotermas, para as diversas temperaturas investigadas, foi o de Sips, com valores de n_s próximos da unidade, indicando caráter quimissorvivo, o que foi constatado pelos parâmetros termodinâmicos e ensaios de dessorção.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e a FAPEMA pela concessão de recursos e às Indústrias de Toalha São Carlos pelo fornecimento do corante turquesa de remazol.

6. REFERENCE AND NOTES

- [1] Gupta, V. K.; Suhas. *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*, 2313. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Garg, V. K.; Kumar, R.; Gupta, R. *Dyes Pigm.* **2004**, *62*, 1. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Zanoni, M. V. B.; Carneiro, P. A. *Ciência Hoje* **2001**, *29*, 61.
- [4] Lima, R. O. A. de; Bazo, A. P.; Salvadori, D. M. F.; Rech, C. M.; Oliveira, D. De P.; Umbuzeiro, G. de A. *Mutat. Res., Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* **2007**, *626*, 53. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Osugi, M. E.; Umbuzeiro, G. A.; De Castro, F. J. V.; Zanoni, M. V. B. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *B 137*, 871. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Costa, M. C.; Santos, A. B. dos; Mota, F. S. B.; Mendonça, G. L. F.; Nascimento, R. F. do. *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1514. [\[CrossRef\]](#)
- [7] a) Martins, L. M.; Silva, C. E.; Moita, J. M.; Lima, A. S.; Moreira, R. F. P. M. *Eng. Saint Ambient* **2011**, *16*, 261. [\[CrossRef\]](#) b) Fleck, L.; Tavares, M. H. F.; Eyng, E. *Revista EIXO*, **2013**, *2*, 27.
- [8] Aquino, J. M.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 324. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Santos, P. K. dos; Fernandes, K. C.; Faria, L. A. de; Freitas, A. C. de; Silva, L. M. da *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1315. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. de J. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 983. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Lucilha, A. C.; Takashima, K. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1399. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Barreto, W. J.; Bernardino, N. D.; Afonso, R.; Doi, S. M. O. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 568. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Hosseini, S. D.; Asghari, F. S.; Yoshida, H. *Water Res.* **2010**, *44*, 1900. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Arami, M.; Limaee, N. Y.; Mahmoodi, N. M.; Tabrizi, N. S. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *135*, 171. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. A. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 433. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Fávere, V. T.; Riella, H. G.; Rosa, S. da. *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1476. [\[CrossRef\]](#)
- [17] a) Costa, E. P.; Santana, S. A. A.; Silva, H. A. S.; Bezerra, C. W. B.; Schultz, M. S. *Cad. Pesq.* **2009**, *16*, 44. b) Mimura, A. M. S.; Vieira, T. V. de A.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. de F. *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1279. [\[CrossRef\]](#)
- [18] a) Silva, F. M. da; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. dos S. *Cad. Pesq.* **2010**, *17*, 71. [\[CrossRef\]](#) b) Anwar, J.; Shafique, U.; Waheed-uz-Zaman; Salman, M.; Dar, A.; Anwar, S. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 1752.
- [19] a) Kumar, P. S.; Ramalingam, S.; Senthamarai, C.; Niranjana, M.; Vijayalakshmi, P.; Sivanesan, S. *Desalination* **2010**, *261*, 52. [\[CrossRef\]](#) b) Moreira, S. A.; Sousa, F. W.; Oliveira, A. G.; Nascimento, R. F. do; Brito, E. S. de. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1717. [\[CrossRef\]](#)
- [20] a) Consolin Filho, N.; Venancio, E. C.; Barriquello, M. F.; Hechenleitner, A. A. W.; Pineda, E. A. G. *Ecl. Quím.* **2007**, *32*, 63. b) Albertini, S.; Carmo, L. F. do; Prado Filho, L. G. do. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2007**, *27*, 113. [\[CrossRef\]](#)
- [21] a) Vieira, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Chaves, J. A. P.; Melo, J. C. P.; Silva Filho, E. C.; Airoidi, C. *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 334. [\[CrossRef\]](#) b) Vieira, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Melo, J. C. P.; Silva Filho, E. C.; Airoidi, C. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 99. [\[CrossRef\]](#)
- [22] a) Santos, D. O.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Oliveira Filho, Silva, H. A. S.; Mouchreck Filho, V. E. *Mens. Agitat* **2008**, *3*, 9. b) Souza, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A. G.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F. do; Rosa, M. F. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1153. [\[CrossRef\]](#)
- [23] a) Elizalde-González, M. P.; Geyer, W.; Guevara-Villa, M. R. G.; Mattusch, J.; Peláez-Cid, A. A.; Wennrich, R. *Colloids Surf., A* **2006**, *278*, 89. [\[CrossRef\]](#) b) Igwe, J. C.; Abia, A. A.; *Ecl. Quím.* **2007**, *32*, 33. [\[CrossRef\]](#)
- [24] a) Shawabked, R. A.; Abu-Nameh, E. S. M. *Colloid J.* **2007**, *69*, 355. [\[CrossRef\]](#) b) Brasil, J. L.; Vaghetti, J. C. P.; Royer, B.; Santos Jr, A. A. dos; Simon, N. M.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Lima, E. C. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 548. [\[CrossRef\]](#)
- [25] Zheng, J-C.; Feng, H-M.; Lam, M. H-W.; Lam, P. K-S.; Ding, Y-W.; Yu, H-Q. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 780. [\[CrossRef\]](#)
- [26] Tarawou, T.; Horsfall Jr.; Vicente, J. C. *Chem. Biodiversity* **2007**, *4*, 2236. [\[CrossRef\]](#)
- [27] a) El-Khaiary, M. I.; Gad, F. A.; Mahmoud, M. S.; Samy, H. E. *Toxicol. Environ. Chem.* **2009**, *91*, 1079. [\[CrossRef\]](#) b) El-Khaiary, M. I. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158*, 73. [\[CrossRef\]](#) c) El-Khaiary, M. I. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 28. [\[CrossRef\]](#) d) Renganathan, S.; Venkatakrishnan, R.; Venkataramana, S.; Kumar, D. M.; Deepak, S.; Miranda, L. R.; Velan, M. *J. Environ. Sci. Eng.* **2008**, *50*, 249. e) Karim, M. M.; Das, A. K.; Lee, S. H. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *576*, 37. [\[CrossRef\]](#) f) El Zawahry, M. M.; Kamel, M. M. *Water Res.* **2004**, *38*, 2967. [\[CrossRef\]](#) g) Sharma, P.; Kaur, A.; Markandey, D. K.; Choudhry, B. K. *Journal of Industrial Pollution Control* **1999**, *15*, 175. h) Low, K. S.; Lee, C. K.; Tan, K. K. *Bioresour. Technol.* **1995**, *52*, 79. [\[CrossRef\]](#)
- [28] a) Miretzky, P.; Moñoz, C. *Desalination* **2011**, *271*, 20. [\[CrossRef\]](#) b) Módenes, A. N.; Espinoza-Quiñones, F. R.; Trigueros, D. E. G.; Lavarda, F. L.; Colombo, A.; Mora, N. D. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 44. [\[CrossRef\]](#) c) Zhou, W.; Ge, X.; Zhu, D.; Langdon, A.; Deng, L.; Hua, Y.; Zhao, J.

- Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 3629. [CrossRef] d) Singha, B.; Das, S. K. *Colloids Surf., B* **2011**, *84*, 221. [CrossRef] e) Hasan, S. R.; Ranjan, D.; Talat, M. *Bioresources* **2010**, *5*, 563. f) Saraswat, S.; Rai, J. P. N. *Int. J. Miner. Process.* **2010**, *94*, 203. [CrossRef] g) Mahamadi, C.; Nharingo, T. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 859. [CrossRef] h) Hussain, S.T.; Mahmood, T.; Malik, S. A. *African Journal of Biotechnology* **2010**, *9*, 8648. i) Mahamadi, C.; Nharingo, T. *Environ. Technol.* **2010**, *31*, 1221. [CrossRef] j) Sarkar, D.; Das, S. K.; Mukherjee, P.; Bandyopadhyay, A. *Clean: Soil, Air, Water* **2010**, *38*, 764. [CrossRef] k) Shama, S. A.; Moustafa, M. E.; Gad, M. A.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **2010**, *28*, 125.; l) Agunbiade, F. O.; Olu-Owolabi, B. I.; Adebawale, K. O. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 4521. [CrossRef] m) Mishra, V. K.; Tripathi, B. D. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1059. [CrossRef] n) Hadad, H. R.; Maine, M. A.; Pincirol, J. C.; Mufarrege, M. M. *Ecotoxicology* **2009**, *18*, 504. [CrossRef] o) Gonçalves Junior, A. C.; Selzlein, C.; Nacke, H. *Acta Scientiarum Technology* **2009**, *31*, 103. [CrossRef] p) Gonçalves Junior, A. C.; Lindino, C. A.; Rosa, M. F. da; Barccatti, R.; Gomes, G. D. *Acta Scientiarum Technology* **2008**, *30*, 9. q) Alvarado, S.; Guédez, M.; Lué-Merú, Nelson, G.; Alvaro, A.; Jesús, A. C.; Gyula, Z. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8436. [CrossRef] r) Tan, L.; Zhu, D.; Zhou, W.; Mi, W.; Ma, L.; He, W. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4460. [CrossRef] s) Verma, V. K.; Tewari, S.; Rai, J. P. N. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 1932. [CrossRef] t) Gude, S. M.; Das, S. N. *Indian J. Chem. Technol.* **2008**, *15*, 12. u) Odjegba, V. J.; Fasidi, I. O. *Environmentalist* **2007**, *27*, 349. [CrossRef] v) Hasan, S. H.; Talat, M.; Rai, S. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 918. [CrossRef] w) Mahamadi, C.; Nharingo, T. *Toxicol. Environ. Chem.* **2007**, *89*, 297. [CrossRef] x) Mahamadi, C.; Zaranyika, M. F. *EJEAFChe* **2007**, *6*, 2034. y) Mohanty, K.; Jha, M.; Meikap, B. C.; Biswas, M. N. *Chem. Eng. J.* **2006**, *117*, 71. [CrossRef] z) Shawky, S.; Geleel, M. A.; Aly, A. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *265*, 81. [CrossRef] a') Kadirvelu, K.; Kanmani, P.; Sentilkumar, P.; Subburam, V. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2004**, *22*, 207. [CrossRef] b') Shekinah, P.; Kadirvelu, K.; Kanmani, P.; Sentilkumar, P.; Subburam, V. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 458. [CrossRef] c') Srivastava, R. K.; Ayachi, A. K.; Sehgal, V. *Asian Journal of Microbiology, Biotechnology and Environmental Sciences* **2002**, *4*, 125. d') Bhainsa, K. C.; D'Souza, S. F. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2001**, *36*, 1621. [CrossRef] e') Wang, G. X.; Fuerstenan, M. C.; Smith, R. W. *Miner. Metall. Process.* **1999**, *16*, 41. f') Kelley, C.; Mielke, R. E.; Dimaquibo, D.; Curtis, A. J.; Dewitt, J. G. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1439. [CrossRef] g') Low, K. S.; Lee, C. K.; Ng, A. Y. *International Journal of Environmental Studies* **1997**, *53*, 87. [CrossRef]
- [29] a) Chen, X.; Chen, X.; Wan, X.; Weng, B.; Huang, Q. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 9025. [CrossRef] b) Sadhukhan, S.; Singha, S.; Sarkar, U. *Chem. Eng. J.* **2009**, *152*, 361. [CrossRef] c) Fox, L. J.; Struik, P. C. Appleton, B. L.; Rule, J. H. *Water, Air, Soil Pollut.* **2008**, *194*, 199. [CrossRef] d) Ebel, M.; Evangelou, M. W. H.; Schaeffer, A. *Chemosphere* **2007**, *66*, 816. [CrossRef] e) Xia, H.; Ma, X. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1050. [CrossRef] f) Rashwan, W. E.; Girgis, B. S. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2004**, *22*, 181. [CrossRef] g) Sinha, S.; Pandey, K.; Mohan, D.; Singh, K. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 6911. [CrossRef] h) Hafez, M. B.; Ramadan, Y. S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2002**, *252*, 537. [CrossRef]
- [30] Domingos, B. S. B.; Costa, L. M.; Santos, F. S.; Pereira, A. C. C.; Santos, A. M. *Cadernos UniFOA*. **2013**, *23*, 9.
- [31] a) Swarbrick, J. T. *Austr. Weeds*. **1981**, *1*, 21. b) Lorenzi, H. *Plantarum*, **2000**, *3*, 608.
- [32] Manfrinato, E.S. *Problemas Ambientais Brasileiros* **1991**, *81*, 109.
- [33] Santana, S. A. A.; Vieira, A. P.; Silva Filho, E. C. da; Melo, J. C. P.; Airoidi, C. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 714. [CrossRef]
- [34] Lagergren, S. K. *Sven. Vetenskapskad. Handl.* **1898**, *24*, 1.
- [35] Ho, Y-S. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *B 136*, 681.
- [36] Zeldowitsch, J. *Acta Physicochim.* **1934**, *1*, 364.
- [37] Weber Jr, W. J.; Morris, J. C. *J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng.* **1963**, *89*, 31.
- [38] Freundlich, H. M. F. *Z. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385.
- [39] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361. [CrossRef]
- [40] Temkin, M.; Pyzhev, V. *Acta Physicochim.* **1940**, *12*, 327.
- [41] Redlich, O.; Peterson, D. L. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1024. [CrossRef]
- [42] Sips, R. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 490. [CrossRef]
- [43] Wang, J.; Huang, C. P.; Allen, H. E.; Cha, D. K.; Kim, D-W. *J. Colloid. Interf. Sci.* **1998**, *208*, 518. [CrossRef]
- [44] Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Vieira, G. S.; Costa, L. P. da; Tavares, A. M. G.; Loh, W.; Airoidi, C. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 307. [CrossRef]
- [45] a) Malarvizhi, M.; Ho, Y-S. *Desalination* **2010**, *264*, 97. [CrossRef] b) Ho, Y-S.; Wang, C-C. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *156*, 398. [CrossRef] c) Basha, S.; Murthy, Z. V. P.; Jha, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 980. [CrossRef]
- [46] El-Sayed, G. O. *Desalination* **2011**, *272*, 225. [CrossRef]
- [47] Vieira, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Chaves, J. A. P.; Melo, J. C. P. de; Silva Filho, E. C. da; Airoidi, C. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1272. [CrossRef]
- [48] Lu, D.; Cao, Q.; Cao, X.; Luo, F. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 239. [CrossRef]
- [49] Aziz, A.; Ouali, M. S.; Elandaloussi, E. H.; De Menorval, L. C.; Lindheimer, M. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 441. [CrossRef]
- [50] Chen, S.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, Q.; Xu, X. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 909. [CrossRef]
- [51] Silva, L. G. da; Ruggiero, R.; Gontijo, P. de M.; Pinto, R. B.; Royer, B.; Lima, E. C.; Fernandes, T. H. M.; Calvete, T. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 620. [CrossRef]
- [52] Jolly, G.; Dupont, L.; Apincourt, M.; Lambert, J. *Environ. Chem. Lett.* **2006**, *4*, 219. [CrossRef]
- [53] Disponível em: http://evans.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf. Acesso em 02/03/2015.
- [54] Liu, Y.; Liu, Y. *J. Sep. Purif. Technol.* **2008**, *61*, 229. [CrossRef]
- [55] Húmpola, P. D.; Odetti, H. S.; Fertitta, A. E.; Vicente, J. L. *J. Chil. Chem. Soc.*, **2013**, *58*, 1541. [CrossRef]
- [56] Zubieta, C. E.; Messina, P. V.; Luengo, M. D.; Pieroni, O.; Schulz, P. C. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 765. [CrossRef]
- [57] Alkan, M.; Demirbaş, Ö.; Çelikçapa, S.; Doğan, M. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *116*, 135. [CrossRef]
- [58] Bekçi, Z.; Seki, Y.; Cavas, L. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 1454. [CrossRef]
- [59] Buvaneswari, N.; Kannan, C. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 294. [CrossRef]
- [60] Akkaya, R.; Akkaya, B. *Journal of Nuclear Materials.* **2013**, *434*, 328. [CrossRef]

- [61] Chatterjee, S.; Chaterjee, S.; Chatterjee, B. P.; Guha, A. K. *Colloids Surf.* **2007**, *299*, 146. [\[CrossRef\]](#)
- [62] Machado, F. M.; Bergmann, C. P.; Fernandes, T. H. M.; Lima, E. C.; Royer, B.; Calvete, T.; Fagan, S. B. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1122. [\[CrossRef\]](#)
- [63] Bakshi, D. K.; Saha, S.; Sindhu, I.; Sharma, P. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *22*, 835. [\[CrossRef\]](#)
- [64] Carvalho, T. E. M.; Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C. *Quim. Nova* **2010**, *33*, 358. [\[CrossRef\]](#)