

Potencialidades da *Eichhornia azurea* (aguapé) na remoção do corante têxtil turquesa remazol em meio aquoso: Estudo dos mecanismos cinéticos de adsorção

Potentialities of *Eichhornia azurea* (water hyacinth) in the removal of the turquoise textile dye remazol in aqueous medium: Study of the kinetic mechanisms of adsorption

DOI:10.34117/bjdv6n10-142

Recebimento dos originais: 05/09/2020

Aceitação para publicação: 07/10/2020

Janilson Lima Souza

Mestre em Química Analítica pela Universidade Federal do Maranhão

GPQuim – Grupo de Pesquisas em Química

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Campus Bacabal/MA – Brasil

Av. João Alberto, 1840, Bacabal – MA, 657000-000

E-mail: janilsonlima@ifma.edu.br

Carlos Alexandre Holanda

Doutor em Físico-Química pelo IQSC / Universidade de São Paulo

GPQuim – Grupo de Pesquisas em Química

Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz/MA – Brasil

Av. da Universidade, s/n, Don Afonso Felipe Gregory, Imperatriz - MA, 65915-240

E-mail: holanda.carlos@ufma.br

Antonio Marcos de Lima Aires

Graduado em Química Licenciatura pelo Instituto Federal do Maranhão – Campus Açailândia

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Campus Açailândia/MA – Brasil

R. Projetada, s/n - Vila Progresso II, Açailândia - MA, 65930-000

E-mail: antonio.aires@ifma.edu.br

Tiago dos Reis Almeida

Mestre em Físico-Química pelo Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo

GPQuim – Grupo de Pesquisas em Química

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins – Paraíso/TO – Brasil

BR 153, KM 480 - Distrito Agroindustrial, Paraíso do Tocantins - TO, 77600-000

E-mail: tiago.almeida@iftto.edu.br

Eleilde de Sousa Oliveira

Graduada em Química Licenciatura pelo Instituto Federal do Maranhão – Campus Açailândia

Universidade Federal do Maranhão – Campus Bacanga/MA – Brasil

Av. dos Portugueses, 1966 - Vila Bacanga, São Luís - MA, 65080-805

E-mail: eleildeoliver@gmail.com

Marta Bianca da Costa Rocha

Graduada em Química Licenciatura pelo Instituto Federal do Maranhão – Campus Bacabal
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Campus Monte Castelo/MA –
Brasil

Av. Getúlio Vargas, 04 - Monte Castelo, São Luís - MA, 65030-005

E-mail: marta.biancacr@gmail.com

Allan Nunes Costa

Doutor em Físico-Química pela Universidade Federal do Piauí – Campus Teresina
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – Conceição do Araguaia/PA – Brasil
Av. Couto Magalhães, 1649 - Universitário, Conceição do Araguaia - PA, 68540-000

E-mail: allannunescostaq2@gmail.com

RESUMO

Um dos principais problemas ambientais na atualidade consiste no lançamento de efluentes têxteis em águas naturais. Os corantes têxteis são compostos indesejáveis no meio ambiente devido a difícil degradação, elevada DBO e DQO, caráter bioacumulativo além de toxicidade aguda e crônica na biota. Neste trabalho a *Eichornia azurea* (raiz, caule e folha) *in natura* foi utilizada como adsorvente para a remoção do corante têxtil turquesa remazol em meio aquoso. Os adsorventes foram triturados, submetido a diversas lavagens com água destilada, secado e peneirado obtendo uma granulométrica entre 50 – 200 μm . Ensaio de adsorção foram realizados utilizando a técnica de batelada. As concentrações das soluções dos corantes foram determinadas por espectrofotometria no UV-visível em 625 nm. Estudos de influência do pH e determinação do pH_{zpc} demonstraram uma melhor eficiência de remoção do corante em pH 1,0 para as três matrizes adsorventes. O pH_{zpc} pôde ser estimado em 4,5, 5,0 e 4,6 para raiz, caule e folha, respectivamente. As cinéticas de adsorção demonstraram um mecanismo de segunda-ordem evidenciando que a adsorção do turquesa remazol é dependente tanto da concentração do adsorvente quanto da concentração dos adsorvatos. Estudos de difusão intrapartícula demonstraram que este não é o único mecanismo predominante nas adsorções. As quantidades removidas de corante pelos bioadsorventes de aguapé foram superiores à 96 % sendo possível recuperar em média 20 % desta quantidade via mecanismo de adsorção. Conclui-se, portanto, que os bioadsorventes de aguapé possuem um grande potencial na remoção de corantes têxteis em efluentes industriais.

Palavras-chave: *Eichornia azurea*, turquesa remazol, adsorção.

ABSTRACT

One of the main environmental problems today is the discharge of textile effluents into natural waters. Textile dyes are undesirable compounds in the environment due to difficult degradation, high DBO and DQO, bioaccumulative character in addition to acute and chronic toxicity in biota. In this work, *Eichornia azurea* (root, stem and leaf) *in natura* was used as an adsorbent for the removal of the turquoise textile dye remazol in aqueous medium. The adsorbents were crushed, subjected to several washes with distilled water, dried and sieved to obtain a particle size between 50 - 200 μm . Adsorption tests were performed using the batch technique. The concentrations of the dye solutions were determined by UV-visible spectrophotometry at 625 nm. Studies of pH influence and pH_{zpc} determination demonstrated a better dye removal efficiency at pH 1.0 for the three adsorbent matrices. The pH_{zpc} could be estimated at 4.5, 5.0 and 4.6 for root, stem and leaf, respectively. The adsorption kinetics demonstrated a second-order mechanism showing that the adsorption of turquoise remazol is dependent on both the adsorbent concentration and the adsorbent concentration. Intra-particle diffusion studies have shown that this is not the only predominant mechanism in adsorption. The quantities of dye removed by the water hyacinth adsorbents were greater than 96%, being possible to recover an average of 20% of this amount via the adsorption mechanism. It is concluded,

therefore, that hyacinth bioadsorbers have a great potential in the removal of textile dyes in industrial effluents.

Keywords: *Eichhornia azurea*, Remazol Turquoise, adsorption.

1 INTRODUÇÃO

Em função dos processos industriais desenvolvidos na sociedade atual há um crescente aumento nos índices de poluição ambiental oriundos de práticas nocivas ao meio ambiente. Entre os vários setores industriais responsáveis pela poluição do meio ambiente, o setor têxtil merece um destaque especial, pois utiliza uma grande quantidade de água e lança milhares efluentes contaminados com corantes (GHAZI MOKRI *et al.*, 2015; HYNES *et al.*, 2020). A contaminação dos recursos hídricos por corantes têxteis interfere nos processos biológicos, físicos e químicos do meio aquático. Um dos problemas gerados pelo lançamento de corantes têxteis no meio hídrico é a diminuição da capacidade da realização da fotossíntese, devido à presença de substâncias que dificultam a passagem da radiação solar (BRITO *et al.*, 2018), além das propriedades mutagênicas (QADRI; FAIQ, 2020).

Diante desta perspectiva, há uma crescente preocupação no sentido de desenvolver alternativas viáveis para a recuperação e manutenção do meio ambiente, a fim de se manter o equilíbrio biológico entre as espécies do meio aquático. Atualmente existem vários processos de descontaminação e degradação de corantes têxteis em efluentes industriais (PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2018; SARKER *et al.*, 2019; SATHASIVAM *et al.*, 2019; TOMASSONI *et al.*, 2019; DALARI *et al.*, 2020), dentre eles a adsorção (QAMAR *et al.*, 2020; KAUSAR *et al.*, 2018; AFROZE; ZEN, 2018).

A adsorção consiste em um fenômeno físico-químico na qual ocorre a concentração espontânea de determinadas espécies, *adsorvatos*, na superfície de um material, *adsorvente*. (SIYAL *et al.*, 2020). Existem diversos tipos de adsorventes estudados na literatura, dentre os mais comuns estão os carvões ativos produzidos a partir de diversos materiais (DANISH; AHMAD, 2018; CORDA; KINI, 2018). Um fator que limita a aplicação deste adsorvente em larga escala é o alto custo de produção destes materiais (ALMEIDA; SANTOS, 2020). Portanto, há o interesse científico de se produzir adsorventes com um menor custo de obtenção, os chamados *adsorventes alternativos*. Atualmente a literatura registra um grande número de adsorventes alternativos obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos (MAHADO *et al.*, 2020; OMO-OKORO *et al.*, 2018; DAI *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2019).

A *Eichhornia azurea*, espécie vegetal popularmente conhecida como aguapé, pertence à família Pontederiaceae nativa da América do Norte e Sul. Trata-se de uma espécie vegetal bastante

abundante no Brasil e que se desenvolve em clima tropical com forte iluminação solar (EL-KHAIARY, 2007; CARVALHO *et al.*, 2020). O crescimento desordenado deste vegetal na superfície aquática ocasiona sérios problemas ao meio ambiente, pois bloqueia a penetração da radiação solar reduzindo a capacidade de realização da fotossíntese dos microorganismos aquáticos (CARNIATTO *et al.*, 2020). O resíduo de aguapé é uma possibilidade plausível para a síntese de novos adsorventes na remoção de contaminantes ambientais, além de agregar valor comercial ao produto. Neste trabalho foi estudada a potencialidade de adsorção das biomassas raiz, caule e folha *in natura* obtidos da *Eichornia azurea* na remoção do corante turquesa remazol em soluções aquosas.

2 PARTE EXPERIMENTAL

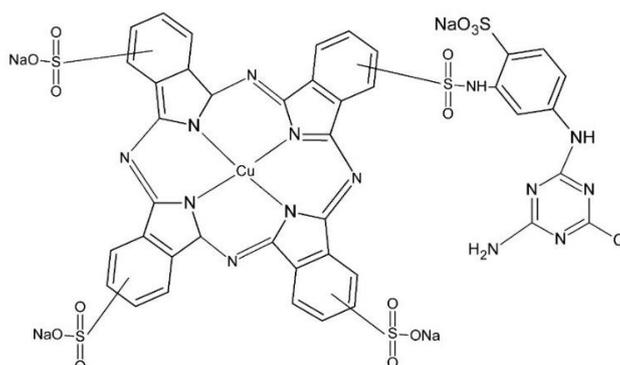
Preparação dos adsorventes a partir da *Eichornia azurea*

A *Eichornia azurea* foi adquirida no próprio ambiente natural da espécie, no município de Açailândia no Estado do Maranhão. A planta foi separada em várias partes (raiz, caule e folha). Posteriormente as partes foram trituradas em moinho de facas e em seguida peneiradas na granulométrica de 50-200 μ m. Os sólidos foram submetidos a constantes lavagens com água destilada com o intuito de dissolver matéria solúvel em água e maximizar o número de sítios livres na superfície do material adsorvente. Após este processo de lavagem a amostra foi secada em estufa a 50 °C por 24 horas, e em seguida novamente peneirada para obtenção das respectivas granulométricas descritas anteriormente.

O adsorvato

Neste estudo foi utilizado o corante turquesa remazol, um corante têxtil corante sulfônico, cujo grupo cromóforo é a ftalocianina. A absorção máxima do corante ocorre em 625 nm. O coeficiente de absorvidade do turquesa remazol foi de 0,0156 L.mg⁻¹.cm⁻¹. A estrutura do corante se encontra ilustrada na figura 1.

Figura 1. Estrutura química do corante turquesa remazol.



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

A metodologia do pH_{zpc} consiste em determinar o pH no qual há um equilíbrio de cargas na superfície do adsorvente tal que $\Delta_{pH} = 0$ (Onde $\Delta_{pH} = pH_{inicial} - pH_{final}$) (SIYAL *et al.*, 2020). Amostras de 100 mg dos adsorventes foram adicionadas em 10 mL de solução de cloreto de potássio nos pH's de 1,0 a 12. A mistura foi deixada em agitação constante por 24 horas a temperatura ambiente. Após o tempo de contato, as soluções foram filtradas e foram determinados os valores de pH final (ALI *et al.*, 2018)

Influência do pH na adsorção do corante

Soluções de 10,0 mL, concentração inicial 250 mg.L⁻¹ foram adicionadas em amostras de 100,0 mg dos adsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea* durante um tempo de contato de 1 hora, sob agitação constante a 25 °C. Foram realizados ensaios de adsorção variando-se o pH das soluções do corante na faixa de 1,0 a 6,0 com HCl. A partir do pH de maior eficiência de adsorção foram realizadas as demais análises.

Os ensaios de cinética de adsorção

Para os experimentos de cinética foram conduzidos em batelada (FENG *et al.* 2020). Amostras de 100,0 mg dos adsorventes provenientes das partes raiz, caule e folha do aguapé foram colocadas em contato com 10,0 mL da solução aquosa do corante de concentração inicial 250 mg.L⁻¹, nos seguintes intervalos de tempo: 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, sob agitação mecânica constante e temperatura de 25 °C. Logo após, a mistura foi filtrada e feita a determinação da concentração final do corante por espectrofotometria eletrônica na região do UV-visível monitorando a absorbância da amostra no comprimento de onda 625 nm.

As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtidas pela expressão definida pela equação 1 (LIMA *et al.*, 2019):

$$\Gamma = \frac{|(C_i - C_{eq}) \times V|}{M} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde C_i e C_{eq} correspondem às concentrações em mg.L⁻¹ iniciais e de equilíbrio (finais) do corante, respectivamente; M equivale à massa em g do adsorvente; V ao volume em L da solução do corante utilizada; Γ é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente, mg.g⁻¹.

Modelos matemáticos de Cinética de adsorção

Com objetivo de verificar os parâmetros cinéticos de adsorção os resultados experimentais foram adequados os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898) e de segunda ordem (HO & MCKAY, 1999) ilustrados respectivamente pelas equações 2 e 3.

$$\log(\Gamma_e - \Gamma_t) = \text{Log}\Gamma_e - \frac{K_1}{2,303} \times t \quad \text{Equação 2.}$$

$$\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{K_2\Gamma_e^2} + \frac{1}{\Gamma_e} \times t \quad \text{Equação 3.}$$

Onde Γ_e (mg.g^{-1}) representa a capacidade máxima adsorvida; Γ_t (mg.g^{-1}) equivale a quantidade adsorvida no intervalo de tempo t ; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e segunda ordem, respectivamente.

O modelo de difusão intraparticular, também foi usado para explicar o estudo cinético de adsorção. Se a difusão intraparticular for um fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo de contato (WEBER & MORRIS, 1963). A expressão que caracteriza o modelo é dada pela equação 4.

$$q_t = K_d t^{1/2} + I \quad \text{Equação 4.}$$

Onde q_t (mg.g^{-1}) representa a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo, K_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) a constante de difusão intraparticular e I (mg.g^{-1}) é o parâmetro que relaciona o efeito da interface.

Os ensaios de dessorção dos corantes

Para determinar a capacidade de recuperação do corante adsorvido nos adsorventes de *Eichornia azurea* 100 mg de cada adsorvente saturado com corante (Concentração de corante na superfície: 25 mg.g^{-1}) foram colocados em contato com 10,0 mL de uma solução aquosa, pH 8, sob agitação constante durante 60 minutos, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Logo após, a mistura foi filtrada e feita a determinação da concentração final do corante dessorvido em solução.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

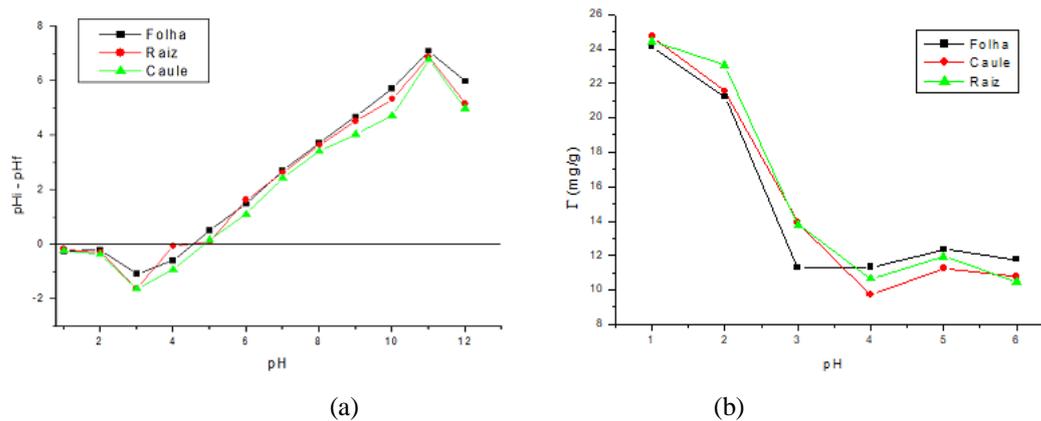
O Ponto zero de carga - pH_{zpc} e influência do pH na adsorção

Estimar a distribuição de cargas na superfície dos bioadsorventes tem sido um processo importante visto que em superfícies carregadas positivamente facilita a adsorção de espécies aniônicas, enquanto que em superfícies carregadas negativamente facilita a adsorção de espécies

catiônicas. Graficamente, podemos determinar o pH_{zpc} através da variação de pH de soluções (cujo pH inicial é conhecido) em equilíbrio de protonação com o adsorvente. Considerando o equilíbrio entre as cargas presentes no meio, temos que para as soluções cujas variações de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) após o tempo de equilíbrio foram negativas, admite-se que houve acidificação da superfície do adsorvente. Analogamente, para uma variação positiva de pH, isto é, $\text{pH}_{\text{inicial}} > \text{pH}_{\text{final}}$, admite-se que a acidificação na superfície do material adsorvente diminuiu. O ponto onde ΔpH for igual a zero, a carga superficial do adsorvente é igual a zero (pH_{zpc}). Na Figura 2(a) estão ilustrados os pH_{zpc} para os bioadsorventes de *Eichornia azurea* (raiz, caule e folha).

De acordo com o resultado obtido, o pH_{zpc} pode ser estimado em 4,5, 5,0 e 4,6 para raiz, caule e folha, respectivamente. Abaixo deste valor de pH a superfície dos bioadsorventes estarão carregados positivamente e acima do pH_{zpc} definido haverá excesso de carga superficial negativa no adsorvente. Esta análise se torna interessante uma vez que o corante estudado neste trabalho consiste em um corante sulfônico que em solução gera uma carga negativa, ou seja, é de se esperar que em pH's ácidos haverá uma melhor eficiência de remoção. A literatura registra alguns lignocelulósicos utilizados como adsorventes cujos valores de pH_{zpc} se encontram próximos aos valores determinados neste trabalho: Jain *et al.* (2020) investigaram a cinética de adsorção do corante ácido usando resíduos de biomassa de chá (TW) e castanha de caju (CNS) como adsorventes sustentáveis e concluíram que o pH_{zpc} dos adsorventes foi de 5,64 para TW e 5,96 para CNS. Temesgen *et al.* (2018) em um estudo de adsorção do corante reactive red (RRD) sobre superfície ativada de cascas de banana e laranja concluíram que o pH_{zpc} para as matrizes foram de 4,55 para casca de laranja e 4,70 para casca de banana. Ndifor-Angwafor *et al.* (2017) realizaram a adsorção do vermelho de amaranço em solução aquosa em materiais lignocelulósicos tratados e não tratados (cascas de abacaxi – PAH e cascas de coco - BCH). Os resultados mostraram um pH_{zpc} de 4,01 para PAH e 4,71 para BCH. El Messaoudi *et al.* (2017) estudaram a madeira da casca da jujuba para a remoção de corante catiônico de solução aquosa. Os autores demonstraram um pH_{zpc} de 4,8 para o adsorvato investigado. Chan *et al.* Apresentaram um estudo de adsorção na qual um adsorvente derivado do caule da planta de abacaxi é aplicado na remoção dos corantes básicos azul 3 (BB3) e congo red (CR). O pH_{zpc} para o adsorvente foi de 4,05.

Figura 2. (a) Determinação do pH_{zpc} dos adsorventes e (b) Influência do pH na adsorção do corante turquesa remazol para os biadsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*.



O estudo do pH foi realizado com o intuito de se determinar a influência desse parâmetro no processo de adsorção. O comportamento das quantidades adsorvidas em função do pH estão ilustrados na figura 2(b). O estudo sugere que o equilíbrio entre as espécies presente no sistema, neste caso o corante e o adsorvente, são afetados pela mudança de pH do meio. A diminuição ou o aumento na adsorção em relação aos diversos pH's analisados podem ser atribuídas a natureza da carga superficial e diferenças energéticas entre os sítios ativos. Com relação ao pH 1,0, neste caso o pH de melhor eficiência na remoção para o corante turquesa remazol pelos bioadsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*, é possível que o excesso de cargas positivas na superfície do adsorvente tenha exercido forte atração em relação ao corante analisado, implicando em uma maior adsorção desta espécie.

Notadamente, à medida que se eleva o pH o número de sítios positivos diminui, implicando em uma menor adsorção dos corantes, uma vez que o corante turquesa remazol é um corante aniônico, portanto, possui afinidade por superfícies positivas. Os resultados de pH_{zpc} corroboram com os resultados da análise de pH, de modo a justificar uma maior eficiência na adsorção em pH 1,0.

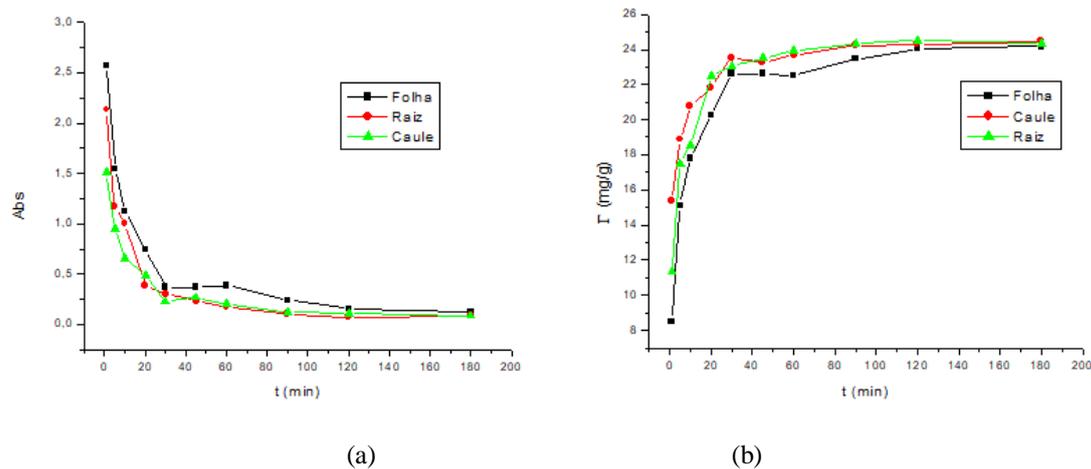
A literatura registra alguns adsorventes a base de lignocelulósicos cuja a eficiência de adsorção foi maior em meio ácido: Jain *et al.* (2020) investigando resíduos de chá (TW) e casca de castanha de caju (CNS) na remoção do corante verde ácido 25 tiveram o pH 1,0 como o pH de melhor adsorção. Para Riguetto *et al.* (2020) a adsorção do corante reativo vermelho BF - 4B sobre raízes de água-pé (*Eichhornia crassipes*) ocorre em pH 2,0. Ndifor-Angwafor *et al.* (2017) investigaram a adsorção do corante vermelho de amarantho sobre cascas de abacaxi (PAH) e cascas de coco (BCH) e obtiveram resultado análogo, pH 2,0. Este resultado (pH 2,0) também foi obtido por Scheufele *et al.* (2019) na adsorção do corante preto direto ECO TFA (DBET) sobre cascas de raízes de mandioca

(CRH). Jain *et al.*, (2018) ao investigarem a adsorção do corante verde ácido 25 sobre folhas de *Prunus Dulcis*, chegaram à mesma conclusão de pH2,0 como o mais eficiente na adsorção.

Cinética de adsorção

Com relação ao perfil das curvas cinéticas obtidas admite-se que o tempo de equilíbrio para a adsorção na temperatura de 25 °C é de aproximadamente 30 minutos para o corante turquesa remazol frente aos bioadsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*. Para os três bioadsorventes as quantidades adsorvidas foram superiores à 96 %. A figura 3 ilustra o monitoramento das absorbâncias nos processos de adsorções (3.a) e as cinéticas de adsorção (quantidades adsorvidas em função do tempo) para estes mesmos sistemas (3.b), para o corante turquesa remazol.

Figura 3. Gráfico de (a) absorbância em função do tempo de contato e (b) Curvas cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol em relação aos bioadsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*.



Modelos cinéticos de adsorção

Nas figuras 4(a) e 4(b) estão ilustrados os respectivos gráficos de pseudo-primeira ordem e segunda ordem, obtidos a partir de resultados de cinética experimentais. Avaliando os valores experimentais e teóricos obtidos previstos pelos modelos cinéticos, observa-se que o modelo que melhor se ajusta é o modelo de pseudo-segunda ordem. A adequação ao modelo de segunda ordem sugere que a cinética de reação é dependente da concentração do adsorvato (neste caso, o corante turquesa remazol) e também do número de sítios ativos presente nos bioadsorvente raiz, caule e folha da *Eichornia azurea* nas condições estudadas. Os parâmetros cinéticos de adsorção calculados tais como as quantidades adsorvidas (Γ_e), constantes de velocidade aparente (k) e coeficientes de regressão linear (R^2) para as cinéticas de pseudo-primeira ordem e segunda ordem estão ilustrados na tabela 1.

Observa-se que os valores teóricos e experimentais das quantidades adsorvidas são concordantes entre si para todos os bioadsorventes investigados confirmando a hipótese de uma reação via mecanismo de segunda ordem. Tal reação apresenta consideráveis valores de cinética de reação evidenciando a boa afinidade do adsorvato pelas matrizes adsorventes.

Figura 4. Modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) segunda ordem para o processo de adsorção do corante turquesa remazol em relação aos bioadsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*.

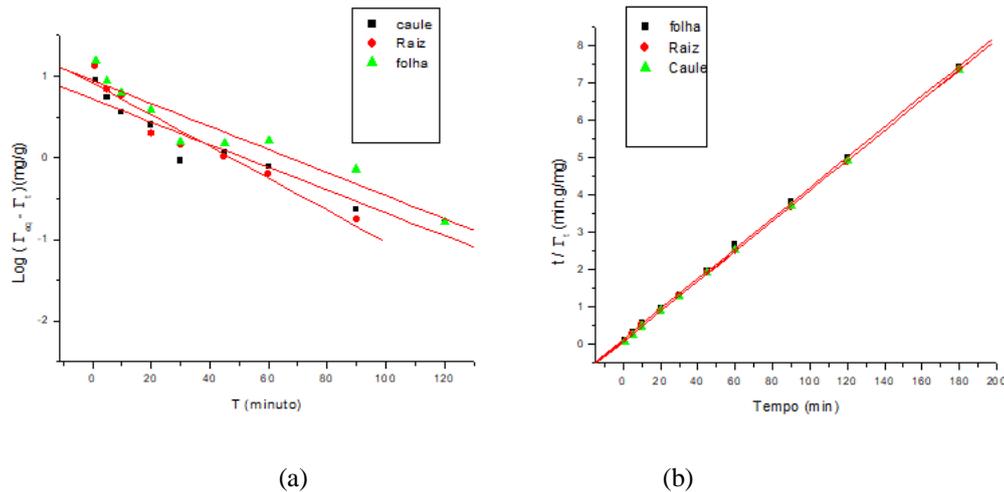


Tabela 1. Parâmetros cinéticos de pseudo - primeira ordem e segunda ordem obtidos em relação à adsorção do corante turquesa remazol em relação aos bioadsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*.

Pseudo-primeira ordem	$\Gamma_{Exp.}$ (mg.g ⁻¹)	$\Gamma_{Teórica}$ (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
Folha	24,17	8,95	0,032	0,955
Raiz	24,52	8,227	0,045	0,972
Caule	24,46	5,22	0,032	0,959
Segunda ordem	$\Gamma_{Exp.}$ (mg.g ⁻¹)	$\Gamma_{Teórica}$ (mg.g ⁻¹)	K_2 (min ⁻¹)	R^2
Folha	24,17	24,57	1,2	0,999
Raiz	24,52	24,72	2,1	0,999
Caule	24,46	24,67	2,3	0,999

Mecanismos de segunda ordem também foram registrados para diversos adsorventes *in natura* na literatura: Jiang e Hu (2019) investigaram os resíduos da casca de arroz na remoção dos corantes verde diamina B, preto ácido 24, vermelho do congo e o melhor modelo que se ajustou os dados foi o de segunda ordem. Para Kuma, Sharma e Singh. (2018) a adsorção dos corantes verde

malaquita, violeta cristal, vermelho congo sobre casca de arroz, obtiveram resultado análogo, segunda ordem. Este resultado de segunda ordem, também foi obtido por Ren, Cui e Wang (2018) na adsorção do corante azul de metileno casca do pomelo. Ma *et al.*(2018) ao investigarem a adsorção do azul de metileno sobre casca da uva e obtiveram o mesmo resultado, o modelo de segunda ordem.

Modelo cinético de difusão intraparticular

Para os três bioadsorventes observa-se um mecanismo de difusão em três etapas. A primeira etapa corresponde à migração do adsorvato no seio da solução aos sítios de ligação dos bioadsorventes na superfície externa. Na segunda etapa ocorre a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente e posterior interação adsorvato/sítio ativo do adsorvente (OSMAR; HENDI; SALEH, 2020, TANG *et al.*, 2020). As etapas previstas para o modelo cinético de difusão intraparticular estão expressos na Figura 5. Na tabela 2 estão ilustrados os parâmetros calculados para o processo de difusão intraparticular da interação entre o adsorvato e os bioadsorventes.

Figura 5. Difusão intraparticular do processo de bioadsorção do corante turquesa remazol em relação aos bioadsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*.

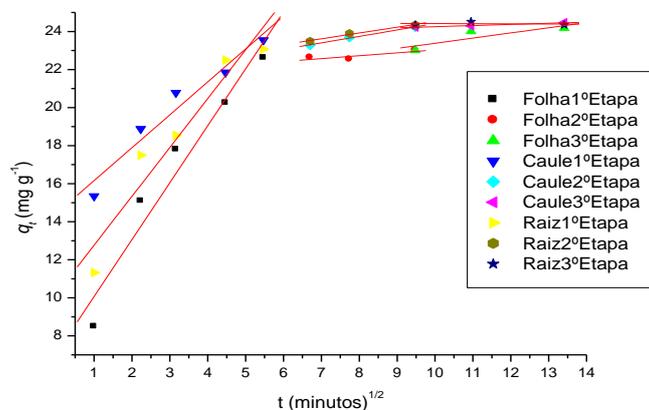


Tabela 2. Parâmetros cinéticos de difusão intraparticular de bioadsorção do corante turquesa remazol em bioadsorvente raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*.

Bioadsorvente	Etapas	k_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	I (mg.g ⁻¹)	R^2
Folha	1º etapa	3,37	6,808	0,954
	2º etapa	0,085	22,723	0,837
	3º etapa	0,60	22,533	0,871
Raiz	1º etapa	2,81	10,192	0,899
	2º etapa	0,35	23,167	0,993
	3º etapa	0,05	24,147	0,986
Caule	1º etapa	2,81	12,700	0,988
	2º etapa	0,40	22,790	0,998
	3º etapa	0,05	24,048	0,997

O desvio da curva é um indicativo que o processo de difusão intraparticular não é o único mecanismo limitante na adsorção. Observando os valores obtidos por meio dos cálculos das constantes de difusão intraparticular K_d , nota-se que estas diminuem quando se passa por cada etapa. Essa diminuição pode ser atribuída a saturação da superfície dos adsorventes. Apesar de a difusão intraparticular contribuir no início do processo de adsorção, globalmente a adsorção é determinada pelo mecanismo de segunda ordem.

Dessorção do Adsorvato

A dessorção do corante turquesa remazol consistiu na remoção deste adsorvato em relação às partes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*, isto é, o processo inverso da adsorção, que ocorre através de equilíbrio de protonação ácido-base. Uma vez que o respectivo corante é adsorvido em meio ácido, a mudança do sistema para pH básico possibilita a recuperação deste corante. As quantidades máximas recuperadas do corante turquesa remazol foram 19,6 %, 24,4 e 31 % para raiz, caule e folha, respectivamente. Possivelmente, em função da natureza complexa das matrizes adsorventes a adsorção ocorre de forma múltipla (adsorção física - reversível e adsorção química - irreversível) de modo a justificar o fato de que apenas uma fração do corante sofre dessorção.

4 CONCLUSÃO

A análise do pH_{zpc} e o estudo do pH dos bioadsorvente da *Eichornia azurea* evidenciaram que o processo de adsorção sofre grande influencia do pH do meio, sendo que a eficiência de adsorção aumenta com a diminuição do pH do meio. Os estudos cinéticos de adsorção revelaram elevada capacidade de adsorção (superior a 96 % para os três adsorventes investigados) para um tempo de equilíbrio químico de 30 minutos. A cinética segue mecanismo de segunda ordem sendo que a difusão não é o único mecanismo limitante da velocidade de adsorção. Há possibilidades de recuperação de parte do adsorvato via processo de dessorção. Conclui-se que os bioadsorvente raiz, caule e folha, derivados de *Eichornia azurea* consistem em uma alternativa viável para a remoção de contaminantes têxteis do tipo sulfônico.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, N. P.; SANTOS, K. G. Chemical Engineering Laboratory teaching using Project-based learning approach: gas adsorption using banana peel. **Research, Society and Development**, 9, 3, e184932716, 2020.

ALI, Z.; AHMAD, R.; KHAN, A.; ADALATA, B. Complexation of Hg (II) ions with a functionalized adsorbent: A thermodynamic and kinetic approach. **Progress in Nuclear Energy**, 105, 146-152, 2018.

BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; SANTOS, L. S.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. D. C. I. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder technology**, 339,334-343, 2018.

CARNIATTO, N.; CUNHA, E. R.; THOMAZ, S. M.; QUIRINO, B. A.; FUGI, R. Feeding of fish inhabiting native and non-native macrophyte stands in a Neotropical reservoir. **Hydrobiologia**, 847, 1553–1563, 2020.

CARVALHO, C. O.; BARNHILL, K. A.; ASCENSO, A. C.; DUNCK, B.; TEODORO G. S. MICHELAN, T. S. Morphological and allometric variation due to percentage of cover in *Eichhornia azurea* (Swart) Kunth (Pontederiaceae). **Brazilian Journal of Botany**, 43, 389–395, 2020.

CHAN, S.-L.; TAN, Y. P.; ABDULLAH, A. H.; ONG, S.-T. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 61, 306–315, 2016.

CORDA, N. C.; KINI, M. S. A review on adsorption of cationic dyes using activated carbon. In: **MATEC Web of Conferences. EDP Sciences**, 144, 1-16, 2018.

DAI, Y.; SUN, Q.; WANG, W.; LU, L.; LIU, M.; LI, J.; YANG S.; SUN, Y.; ZHANG, K.; XU, J.; ZHENG, W. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. **Chemosphere**, 211, 235-253, 2018.

DALARI, B. L. S. K.; GIROLETTI, C. L.; DALRI-CECATO, L.; DOMINGOS, D. G.; HASSEMER, M. E. N. Application of heterogeneous photo-fenton process using chitosan beads for textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, 4,1-7, 2020.

DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 87, 1-21, 2018.

EL MESSAOUDI, N.; EL KHOMRI, M.; LACHERAI, A.; BENTAHAR, S.; DBIK, A.; BAKIZ, B. Valorization and characterization of wood of the jujube shell: application to the removal of cationic

dye from aqueous solution. **Journal of Engineering Science and Technology**, 12, 2, 421 – 436, 2017.

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**, 147, 28-36, 2007.

FENG, C.; REN, P.; HUO, M.; DAI, Z.; LIANG, D.; JIN, Y.; REN, F. Facile synthesis of trimethylammonium grafted cellulose foams with high capacity for selective adsorption of anionic dyes from water. **Carbohydrate Polymers**, 241, 1-11, 2020.

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 12, 1401-1408, 2015.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemical**, 34, 451–465, 1999.

HYNES, N. R. J.; KUMAR, J. S.; KAMYAB, H.; SUJANA, J. A. J.; AL-KHASHMAN, O. A.; KUSLU, Y.; ENE, A.; KUMAR, B. S. Modern Enabling Techniques and Adsorbents based Dye Removal with Sustainability Concerns in Textile Industrial Sector-A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, 272, 1-17, 2020.

JAIN, S. N.; GOGATE, P. R. Efficient removal of Acid Green 25 dye from wastewater using activated Prunus Dulcis as biosorbent: Batch and column studies. **Journal of Environmental Management**, 210, 226–238, 2018.

JAIN, S. N.; TAMBOLI, S. R.; SUTAR, D. S.; JADHAV, S. R.; MARATHE, J. V.; MAWAL, V. N. Kinetic, equilibrium, thermodynamic, and desorption studies for sequestration of acid dye using waste biomass as sustainable adsorbents. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 1-13, 2020.

JIANG, Z.; HU, D. Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes. **Journal of Molecular Liquids**, 276, 105-114, 2019.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, 256, 395-407, 2018.

KUMAR, R.; SHARMA, R.; SINGH, A. P. Removal of organic dyes and metal ions by cross-linked graft copolymers of cellulose obtained from the agricultural residue. **Journal of environmental chemical engineering**, 6, 5, 6037-6048, 2018.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar**, 24, 1–39, 1898.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, 273, 425-434, 2019.

MA, L.; JIANG, C.; LIN, Z.; ZOU, Z. Microwave-hydrothermal treated grape peel as an efficient biosorbent for methylene blue removal. **International journal of environmental research and public health**, 15, 2, 239, 2018.

MAHATO, N.; SHARMA, K.; SINHA, M.; BARAL, E. R.; KOTESWARARAO, R.; DHYANI, A.; CHO, M. H.; CHO, S. Bio-sorbents, industrially important chemicals and novel materials from citrus processing waste as a sustainable and renewable bioresource: A review. **Journal of Advanced Research**, 23, 61-82, 2020.

NDIFOR-ANGWAFOR, N. G.; TIOTSOP, I-H. K.; TCHUIFON, D. R. T.; SADEU, C. N.; BOPDA, A.; ANAGHO, S. G.; KAMDDEM, T. A. Biosorption of amaranth red in aqueous solution onto treated and untreated lignocellulosic materials (pineapple peelings and coconut shells). **J. Mater. Environ. Sci.**, 8, 12, 4199-4212, 2017.

NDIFOR-ANGWAFOR, N. G.; TIOTSOP, I-H. K.; TCHUIFON, D. R. T.; SADEU, C. N.; BOPDA, A.; ANAGHO, S. G.; KAMDDEM, T. A. Biosorption of amaranth red in aqueous solution onto treated and untreated lignocellulosic materials (pineapple peelings and coconut shells). **J. Mater. Environ. Sci.**, 8, 12, 4199-4212, 2017.

OMO-OKORO, P. N.; DASO, A. P.; OKONKWO, J. O. A review of the application of agricultural wastes as precursor materials for the adsorption of per-and polyfluoroalkyl substances: a focus on current approaches and methodologies. **Environmental Technology & Innovation**, 9, 100-114, 2018.

OSMAN, A. M.; HENDI, A. H.; SALEH, T. A. Simultaneous adsorption of dye and toxic metal ions using an interfacially polymerized silica/polyamide nanocomposite: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, 314, 1-9, 2020.

PUCHANA-ROSETO, M. J.; LIMA, E. C.; MELLA, B.; COSTA, D.; POLL, E.; GUTTERRES, M. A Coagulation-Flocculation Process Combined With Adsorption Using Activated Carbon Obtained

From Sludge For Dye Removal From Tannery Wastewater. **J. of the Chilean Chem. Society**, 63, 1, 3867–3874, 2018.

QADRI, R.; FAIQ, M. A. **Freshwater Pollution: Effects on Aquatic Life and Human Health. Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation**. In: QADRI H., BHAT R., MEHMOOD M., DAR G. (eds) *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*. Springer, Singapore, 15–26, 2020.

QAMAR, S. A.; ASHIQ, M.; JAHANGEER, M.; RIASAT, A.; BILAL, M. Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes—A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, 1-21, 2020.

REN, Y.; CUI, C.; WANG, P. Pomelo peel modified with citrate as a sustainable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution. **Molecules**, 23,6, 1-11, 2018.

RIGUETO, C. V. T.; PICCIN, J. S.; DETTMER, A.; ROSSETO, M.; DOTTO, G. L.; SCHMITZ, A. P. O.; GERALDI, C. A. Q. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) roots, an amazon natural waste, as an alternative biosorbent to uptake a reactive textile dye from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, 150, 1-6, 2020.

SARKER, R.; CHOWDHURY, M.; DEB, A. K. Reduction of Color Intensity from Textile Dye Wastewater Using Microorganisms: A Review. **Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci**, 8, 2, 3407-3415, 2019.

SATHASIVAM, M.; SHANMUGAPRIYA, S.; YOGESHWARAN, V.; A. PRIYA, K. Industrial Waste Water Treatment Using Advanced Oxidation Process – A Review. **Int. J. of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)**, 8, 3, 1-4, 2019.

SCHEUFELE, F. B.; STAUDT, J.; UEDA, M. H.; RIBEIRO, C.; STEFFEN, V.; BORBA, C. E.; KROUMOV, A. D. Biosorption of direct black dye by cassava root husks: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, 1-10, 2019.

SIYAL, A. A.; SHAMSUDDIN, M. R.; LOW, A.; RABAT, N. E. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, 254, 1-14, 2020.

TEMESGEN, F.; GABBIYE, N.; SAHU, O. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. **Surfaces and Interfaces**, 12, 151–159, 2018.

TOMASSONI, F.; GIROLETTI, C. L.; DALARI, B. L. S. K.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; RECIO, M. A. L.; LAPOLLI, F. R. Otimização da eletrocoagulação aplicada em efluente têxtil. **Revista DAE**, 219, 67, 1-14, 2019.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, 89, 31 – 60, 1963.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. **Environmental pollution**, 252, 352-365, 2019.