



Adsorção do corante têxtil turquesa remazol utilizando a *eichornia azurea* (raiz, caule e folha) como bioadsorvente

Antonio Marcos de Lima Aires^{1*}, Míriam Pereira Teixeira¹, Stefany luane leite silva¹, Janilson Lima Souza², Carlos Alexandre Holanda³

¹Bolsistas de iniciação científica em química do programa PIBIC/IFMA

²Professor de Química (orientador) do Instituto Federal do Maranhão – Campus Açailândia. e-mail: janilsonlima@ifma.edu.br

³Professor de Química da Universidade Federal do Maranhão. e-mail: netheruema@yahoo.com.br

Resumo: Um dos principais problemas ambientais na atualidade consiste no lançamento de efluentes têxteis em águas naturais. Tais contaminantes são indesejáveis no meio ambiente por serem moléculas de difícil degradação elevando a DBO e DQO em ambientes naturais, são bioacumulativas e ocasionam toxicidade aguda e crônica na biota. Neste trabalho a *Eichornia azurea* in natura (raiz, caule e folha) foi utilizada como adsorvente para a remoção de corantes têxteis em meio aquoso. Os adsorventes foram triturados, submetido a diversas lavagens com água destilada, secado e peneirado obtendo uma granulométrica entre 50 – 200 μm . Com relação aos ensaios de adsorção estes foram realizados utilizando a técnica de batelada. As concentrações das soluções dos corantes foram determinadas por espectrofotometria no UV-visível. Foi realizado o estudo de pH e determinação do pH_{zpc} onde verificou-se uma melhor eficiência de remoção do adsorvente no pH 1 sendo que o pH_{zpc} foi equivalente a 4,1. As cinéticas de adsorção foram realizadas na temperatura ambiente fixando-se a concentração e variando o tempo de contato, sendo que os resultados experimentais se melhor adequaram ao modelo de segunda-ordem evidenciando que o mecanismo cinético é dependente tanto da concentração do adsorvente quanto da concentração do adsorvato. As quantidades removidas de corante pelos bioadsorventes de aguapé foram superiores à 95 % em relação a uma concentração inicial de 250 mg.L^{-1} do corante turquesa remazol. Conclui-se, portanto, que os bioadsorventes de aguapé possuem um grande potencial na remoção de corantes têxteis em efluentes industriais.

Palavras-chave: Adsorção, *Eichornia azurea*, turquesa remazol

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 (Gupta, 2009). A contaminação dos recursos hídricos por estes corantes afetam todas as atividade biológicas, físicas e químicas 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 (GARG, 2004). 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 afluentes industriais. Apresentando-se com um processo promissor a adsorção, um fenômeno físico-químico que consiste na concentração espontânea de determinadas espécies (adsorvatos) na superfície de um material (adsorvente) (VIEIRA, 2007). Existem diversos tipos de adsorventes estudados na literatura, dentre eles, os mais comuns são carvões ativos produzidos a partir de diversos materiais (SENTHILKUMAAR, 2006; KUMAR, 2006). Um fator que limita a aplicação deste adsorvente em larga escala é o alto custo de produção destes materiais (NIGAM, 2001), portanto, há necessidade de se produzir adsorventes com um menor custo de obtenção.

Atualmente tem se um grande número de adsorventes alternativos obtidos a partir de resíduos agrícolas e florestais e lignocelulósicos. Podemos citar como exemplos de adsorventes alternativos



registrados na literatura, o bagaço de cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2003), pó de madeira (BONAM, 2002), casca e palha de arroz (KUMAR, 2005), e outros como os aguapés (EL-KHAIARY, 2007), a exemplo tem-se a *Eichornia azurea*. Este último material apresenta um grande crescimento vegetativo, ou seja, uma grande quantidade de biomassa, essencial para a fabricação de adsorvente.

O crescimento elevado da *Eichornia azurea* causa sérios problemas ao meio ambiente, pois esta planta aquática ocorre na superfície das águas implicando na redução da penetração da radiação solar, reduzindo a capacidade de realização da fotossíntese implicando na redução de oxigênio para a manutenção da vida aquática (TARAWOU, 2007). Neste trabalho foi estudada a potencialidade de adsorção das biomassas raiz, caule e folha obtidos da *Eichornia azurea* na remoção do corante turquesa remazol em soluções aquosas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A *Eichornia azurea* foi adquirida no próprio ambiente natural da espécie, no município de Açailândia no estado do Maranhão. A planta foi separada em varia partes (raiz, caule e folha) posteriormente foram trituradas em moinho de facas e em seguida peneiradas na granulométrica de 50 – 200 μm . A *Eichornia azúrea* foi submetida 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.

Para o estudo de adsorção, foram utilizadas soluções aquosas do corante têxtil turquesa remazol (corante sulfônico), com concentrações fixas (estudos cinéticos), monitorando suas respectivas concentrações por espectrofotometria eletrônica em 625nm.

Para a determinação do pH_{zpc} (ponto de carga zero), 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 no intervalo de 24 horas a temperatura ambiente. Após o tempo de contato as soluções foram filtradas e determinados os valores de pH final com um peagômetro.

Com relação ao estudo de pH, este consistiu no monitoramento da variação das absorbâncias no comprimento de onda de máxima absorção para o corante turquesa remazol, em relação a 10,0 mL de soluções de concentração inicial 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em amostras de 100,0 mg dos adsorventes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea* durante um tempo de contato de 1 hora. Foram realizados ensaios de adsorções 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.

Para determinar a capacidade de adsorção das partes raiz, caule e folha da *Eichornia azurea* natural em relação a corantes têxteis foi utilizado o método de batelada. Para os experimentos de cinética, amostras de 100,0 mg do adsorvente em questão foram colocadas em contato com 10,0 mL da solução aquosa do corante turquesa remazol a concentração de 250 mg/l , nos seguintes intervalos de tempo: 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, sob agitação mecânica constante. 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 mais adequado tomando como referência a curva analítica estabelecida. A cinética obtida foi adequada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, assim como o modelo intraparticular. Os parâmetros cinéticos referentes aos processos de adsorção do corante turquesa remazol em *Eichornia azurea* in natura foram calculados a partir dos resultados obtidos nas cinéticas de adsorção. As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtidas pela expressão definida pela equação a seguir:

$$\Gamma = \frac{[(C_i - C_{eq}) \times V]}{M}$$

Onde:

✓ C_i e C_{eq} correspondem às concentrações em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ iniciais e de equilíbrio (finais) do corante turquesa remazol, respectivamente;

- ✓ M equivale à massa em g do adsorvente *Eichornia azurea*;
- ✓ V ao volume em L da solução do corante turquesa remazol
- ✓ Γ é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente, mg.g^{-1} .

A partir dos resultados experimentais referentes às curvas cinéticas, pode-se sugerir se o processo de adsorção de um adsorvato segue um mecanismo de pseudo-primeira ordem ou de segunda ordem em relação à matriz adsorvente *Eichornia azurea*.

Para a equação de pseudo-primeira ordem, plotou-se um gráfico de $\log(\Gamma_e - \Gamma_t)$ em função do tempo de contato, e determinou-se um coeficiente angular e linear da reta obtida, e por comparação determinou-se a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (Γ_e) e a constante de velocidade referente ao processo de pseudo-primeira ordem (k_1), respectivamente. De maneira análoga, plotou-se um gráfico de t/Γ_t em função do tempo de contato t , assim determinou-se um coeficiente angular e linear da reta obtida, e por comparação determinou-se a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (Γ_e) e a constante de velocidade referente ao processo de segunda ordem (k_2), respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 adsorção de íons H^+ , já para a situação em que houve variação positiva de pH, isto é $\text{pH}_{\text{inicial}} > \text{pH}_{\text{final}}$, admite-se que houve adsorção de íons OH^- . O ponto onde ΔpH for igual a zero pode se afirmar que neste ponto não ocorreu variação no pH, sendo a carga superficial igual a zero (pH_{zpc}). A figura 3 ilustra os resultados obtidos a partir das análises da variação dos pH's de 1 a 12 para os biomateriais raiz, caule e folha in natura da *Eichornia azurea* por 24 horas. De acordo com o resultado obtido, o pH_{zpc} pode ser estimado em 4,6, 4,5 e 5,0 para folha, raiz e caule respectivamente. Abaixo deste valor de pH a superfície dos biomateriais estarão carregados positivamente e acima do pH_{zpc} definido haverá excesso de carga superficial negativa no adsorvente.

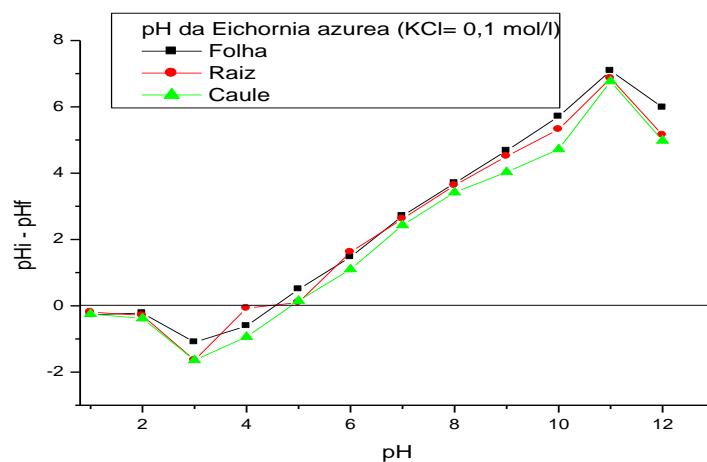


Figura 1 - Determinação do pH_{zpc} dos biomateriais raiz, caule e folha da *Eichornia azuraria*; em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; tempo de contato 24 horas e velocidade de agitação constante.

O estudo do pH foi realizado com o intuito de se determinar a influência desse parâmetro no processo de adsorção. 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 biomateriais 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 destas espécies. 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. De acordo com a análise do pH_{Zpc}, temos que abaixo de pH 4,6, 4,5 e 5,0 para folha, raiz e caule respectivamente a carga superficial é positiva, justificando uma maior eficiência na adsorção em pH 1,0. O comportamento das quantidades adsorvidas em função do pH estão ilustrados na figura 2.

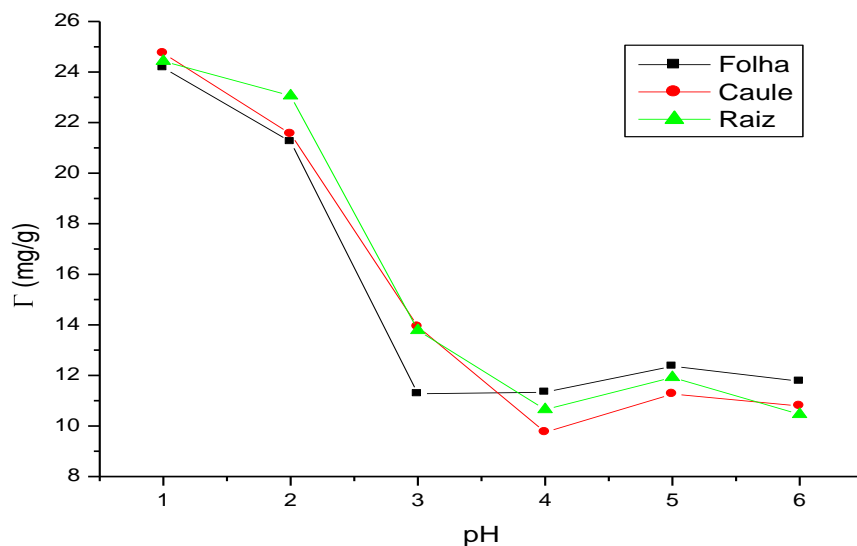


Figura 2 - Influência do pH na quantidade adsorvida do corante turquesa remazol na presença dos biomateriais raiz, caule e folha da *Eichornia azurea* in natura; $C_{\text{corante}} = 250 \text{ mg.L}^{-1}$, tempo de contato de 1 hora e agitação constante

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*. A figura 3 ilustra o monitoramento das absorbâncias nos processos de adsorções (3a) e as cinéticas de adsorção (quantidades adsorvidas em função do tempo) para estes mesmos sistemas (3b), para o corante turquesa remazol.

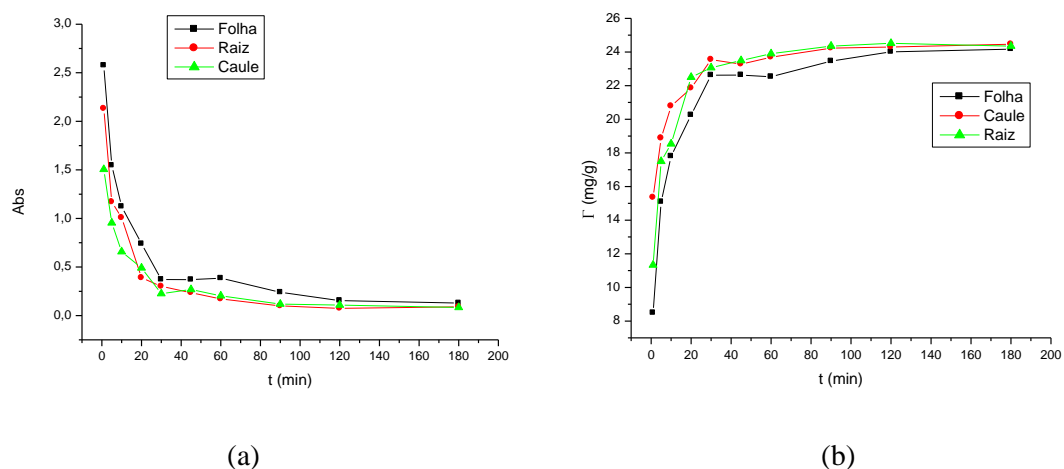


Figura 3 – Gráfico de (a) absorvância em função do tempo de contato e (b) Curvas cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol frente ao adsorvente raiz, caule e folha da *Eichornia azurea*. Concentração inicial do corante = 250 mg.L^{-1} , agitação constante, $\text{pH} = 1,0$ $t = 25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os parâmetros cinéticos de adsorção calculados encontram-se nas tabelas 3 e 4 e ilustram os resultados obtidos para as quantidades adsorvidas (Γ_e), constantes de velocidade aparente (k) e coeficientes de regressão linear (R^2), respectivamente, para as cinéticas de pseudo-primeira ordem e 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*.

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

Bioadsorvente	Turquesa Remazol (250 mg.L^{-1})				
	T $^\circ\text{C}$	$\Gamma_{\text{Experimental}}$ (mg.g^{-1})	Pseudo-primeira ordem		
			$\Gamma_{\text{Teórica}}$ (mg.g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
Folha	25 $^\circ\text{C}$	24,17	8,95	0,032	0,955
Raiz	25 $^\circ\text{C}$	24,52	8,227	0,045	0,972
Caule	25 $^\circ\text{C}$	24,46	5,22	0,032	0,959

Bioadsorvente	T $^\circ\text{C}$	$\Gamma_{\text{Experimental}}$ (mg.g^{-1})	Segunda ordem		
			$\Gamma_{\text{Teórica}}$ (mg.g^{-1})	$k_2 \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2
Folha	25 $^\circ\text{C}$	24,17	24,57	1,2	0,999
Raiz	25 $^\circ\text{C}$	24,52	24,72	2,1	0,999
Caule	25 $^\circ\text{C}$	24,46	24,67	2,3	0,999



6. CONCLUSÕES

A análise do pH_{zpc} e o estudo do pH dos bioadsorventes da *Eichornia azurea* evidenciaram que o processo de adsorção sofre grande influência do pH do meio, sendo que a eficiência de adsorção aumenta com a diminuição do pH do meio.

Verificou-se que a maior eficiência de remoção ocorre em valores bastante ácidos, neste caso, pH 1,0, sendo que este fato é justificado pela natureza do corante sulfônico que ao se dissociar em meio aquoso gera uma carga negativa o que facilita a interação com o adsorvente cuja superfície se encontra com excesso de cargas positivas.

Os estudos cinéticos de adsorção para os três adsorventes estudados revelaram que o tempo mínimo para o sistema alcançar o equilíbrio químico é de no mínimo 30 minutos sendo que este processo segue um mecanismo é dependente das concentrações do bioadsorvente e do adsorvato.

Com relação a quantidade removida verificou-se que para uma concentração inicial de 250 mg/l, após o equilíbrio houve a remoção quase totalidade do corante em solução, sendo o índice superior a 95 % de remoção na temperatura ambiente.

A análise dos resultados experimentais de adsorção do corante turquesa remazol frente às biomassas raiz, caule e folha da *Eichornia azurea* in natura permite concluir que estes bioadsorventes podem ser utilizadas na adsorção do corante têxtil turquesa remazol.

Os adsorventes obtidos com a *Eichornia azurea* surge como uma alternativa frente aos adsorventes comerciais que possuem um alto custo associado à produção, principalmente o carvão ativado.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa PIBIC/IFMA pelas bolsas concedidas.

Ao IFMA/Campus Açailândia pela oportunidade de efetivação desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

BONAM, A. A.; KOROISHI, E. T. e SILCA, C. F.; Remoção de corantes reativos de efluentes de indústrias têxteis utilizando diferentes adsorventes. **Anais do III encontro brasileiro sobre adsorção (Recife – PE)**, 217–221, 2002.

EL-KHAIARY, M I. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, 28 – 36, 2007

GARG, V. K.; KUMAR, Rakesh; GUPTA, Renuka. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis Cinerária*. **Dyes and Pigments** 62, 1-10, 2004.

GUPTA, V.K.;SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, 90, 2313–2342, 2009.

KUMAR, K. Vasanth; VADIVELAN, V. Equilibrium kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, 286, 90–100, 2005.

KUMAR, K. VASANTH; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Hazardous Materials**, B 136, 721–726, 2006.



NIGAM, Poonam; ROBINSON Tim, MCMULLAN Geoff, MARCHANT Roger. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, 77, 247–255, 2001.

OLIVEIRA, C. C. Neves de. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética de adsorção de corante têxtil remazol black B sobre bagaço da cana de açúcar e carvão ativado**. 2003, Dissertação (Mestrado em Química). Pernambuco.

SENTHILKUMAAR, S. KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. V.; Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **Journal of Hazardous Materials**, B 136, 800–808, 2006.

TARAWOU, T.; HORSFALL Jr.; VICENTE, J. C. Adsorption of methyl red by water-hyacinth (*Eichornia crassipes*) biomass. **Chemistry and Biodiversity**, v. 4, p. 2236 – 2245, 2007.

VIEIRA, Adriana Pires. **Potencialidades adsorptivas do mesocarpo e epicarpo do coco babaçu frente a corantes da indústria têxtil**. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de licenciado e bacharel em química. Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2007.