

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

ELENARA OLIVEIRA DA SILVA

**CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM
(*Lolium multiflorum* Lam.) PARA A ADSORÇÃO DO
CORANTE AZUL DE METILENO**

Bagé

2019

ELENARA OLIVEIRA DA SILVA

**CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM
(*Lolium multiflorum* Lam.) PARA A ADSORÇÃO DO
CORANTE AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida.

Bagé

2019

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S586c Silva, Elenara Oliveira da

Carvão ativado obtido a partir da palha de azevém
(Lolium multiflorum Lam.) para a adsorção do corante
azul de metileno / Elenara Oliveira da Silva.

156 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2019.

"Orientação: André Ricardo Felkl de Almeida".

1. Palha de azevém. 2. Carvão ativado. 3. Efluente
têxtil. 4. Cinética de adsorção. 5. Isotermas de
adsorção. I. Título.

ELENARA OLIVEIRA DA SILVA

**CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM
(*Lolium multiflorum* Lam.) PARA A ADSORÇÃO DO
CORANTE AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte.

Dissertação defendida e aprovada em 01 de novembro de 2019.

Banca examinadora:



Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
(Orientador)
(UNIPAMPA)



Prof. Dra. Gabriela Silveira da Rosa
(UNIPAMPA)



Prof. Dra. Gabriela Gava Sonai



Prof. Dr. Cezar Augusto da Rosa
(FURG)

RESUMO

O azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) é uma forrageira de inverno amplamente cultivada no sul do Brasil e é responsável por gerar uma grande quantidade de resíduos (palha) após sua colheita. Tal resíduo pode ser um potencial adsorvente, bem como precursor para a produção de carvão ativado para o tratamento de efluentes com corantes. Em vista disso, o presente trabalho objetivou a utilização da palha de azevém *in natura*, tratada e modificada para carvão ativado, como adsorventes do corante azul de metileno. A palha foi tratada quimicamente com NaOH e H₃PO₄ e foram produzidos carvões por meio de ativação química. Nesta etapa foi realizada a pirólise em atmosfera de nitrogênio. Realizou-se a caracterização física e físico-química de todos os adsorventes, com análises de diâmetro de partícula, porosidade do leito, massa específica real e *bulk*, TGA, DRX e análise imediata. Para os carvões foi obtido a área superficial específica e diâmetro médio de poros. Foram realizados experimentos de cinética e isotermas de adsorção, com ajuste de modelos previstos na literatura. Como resultados, as caracterizações por TGA e DRX demonstraram que tanto o NaOH quanto o H₃PO₄ causaram a degradação da hemicelulose e celulose da palha de azevém. Isso provocou mudanças na estrutura do material, ocasionado, possivelmente um aumento na área de superfície dos adsorventes. O carvão ativado com NaOH apresentou uma área superficial de 29,63 m²/g e o carvão ativado com H₃PO₄ de 68,28 m²/g. A palha de azevém *in natura* apresentou uma capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno de 28,7 mg/g. As palhas de azevém tratadas com NaOH e H₃PO₄ apresentaram valores de q_{max} de até 70,9 mg/g e 80,79 mg/g. Para os carvões ativados foram obtidos valores de q_{max} de 25,73 mg/g e 53,32 mg/g. Estes resultados demonstraram que as palhas de azevém tratadas apresentaram um grande potencial para remoção do corante azul de metileno, atingindo eficiências de remoção superiores que 99% nas concentrações testadas.

Palavras-chave: Palha de azevém. Carvão ativado. Efluente têxtil. Cinética de adsorção. Isotermas de adsorção.

ABSTRACT

The ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam.) is a winter forage largely cultivated in the southern Brazil and its responsible for a large quantity of residues (straw) after the harvests. This residue may be a potential adsorbent as well as a precursor to the production of activated carbon for wastewater treatment. In this view, the present study focuses on the use of ryegrass straw *in natura* treated and modified for activated carbon, as adsorbents of methylene blue dye. The straw was chemically treated with NaOH and H₃PO₄ and activated carbons were produced by chemical activation. The adsorbents were characterized by physical and physicochemical characterization, with particle diameter, bed porosity, real and bulk density, TGA, XRD and proximate analysis. For the activated carbons, the specific surface area and average pore diameter were also analyzed. Kinetic experiments and adsorption isotherms were performed, and the data were fitted using models predicted in the literature. The results for TGA and XRD characterization show that both NaOH and H₃PO₄ caused degradation of hemicellulose and cellulose of the ryegrass straw. It led to changes in the material structure, possibly increasing the surface area of the adsorbents. NaOH-activated carbon had a surface area of 29.63 m²/g and H₃PO₄-activated carbon 68.28 m²/g. Ryegrass straw *in natura* had a maximum adsorption capacity of 28.7 mg/g. The ryegrass straws treated with NaOH and H₃PO₄ showed q_{max} values up to 70.9 mg/g and 80.79 mg/g. For activated carbons, the values of q_{max} were 25.73 mg/g and 53.32 mg/g. These results demonstrated that the treated ryegrass straws have a great potential for methylene blue dye removal, reaching efficiencies up to 99% in the concentrations used.

Keywords: Ryegrass straw. Activated carbon. Methylene blue. Adsorption kinetics. Adsorption isotherms.

LISTA DE SIGLAS

ANOVA - Análise de variância

AOAC - *Association of Official Analytical Chemists*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CA - Carvão ativado

CONAMA - Conselho Regional do Meio Ambiente

DBO - Demanda bioquímica de oxigênio

DQO - Demanda química de oxigênio

Dr TGA - Derivada da curva termogravimétrica

DRX – Difractometria de raios-X

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

OD - Oxigênio dissolvido

PPEng - Programa de Pós-Graduação em Engenharia

PT - Palha tratada

TGA - Análise termogravimétrica

UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa

LISTA DE SIMBOLOS

E - Eficiência de adsorção

C_0 - Concentração inicial da solução

C_f - Concentração final da solução

k_1 - Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem

q_e - Capacidade de adsorção no equilíbrio

q_t - Capacidade de adsorção no tempo t

t - Tempo

k_2 - Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem

k_{di} - Constante de velocidade de difusão intrapartícula

C - Espessura da camada limite

β - Constante que Indica o número de sítios adequados para a adsorção

α - Velocidade de adsorção inicial

C_e - Concentração do adsorvato em equilíbrio na solução

V - Volume da solução

m_{ad} - Massa do adsorvente

q_{max} - Capacidade máxima de adsorção do material

K_L - Constante de Langmuir

K_F - Constante de Freundlich

n - Fator de heterogeneidade de Freundlich

K_{RP} - Constante de Redlich-Peterson

a_{RP} - Constante a de Redlich-Peterson

β_1 - Coeficiente de heterogeneidade de Redlich-Peterson

K_S - Constante de Sips

n_S - Coeficiente de heterogeneidade de Sips

b_1 - Constante de Tóth

d - Parâmetro de heterogeneidade de Tóth

GC - Grau de conversão

m_i - Massa inicial

m_f - Massa final

d_{ps} - Diâmetro de partícula

ρ_r - Massa específica real

ρ_b - Massa específica *bulk*

\mathcal{E} - Porosidade do leito de partículas

U_{bu} - Teor de umidade

C_Z - Teor de cinzas

M_V - Teor de material volátil

C_F - Teor de carbono fixo

S - Área superficial específica

I_C - Índice de cristalinidade

I_{cr} - Intensidade do pico cristalino

I_{am} - Intensidade da região amorfa

X^2 - Qui-quadrado

q_{exp} - Capacidade de adsorção experimental

q_{pred} - Capacidade de adsorção predita pelo modelo

nn - Número de experimentos

NN - Número de parâmetros do modelo

MQ_R/MQ_r - Razão entre a média quadrática da regressão e dos resíduos

MQ_{faj}/MQ_{ep} - Razão entre a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro

$F(R, r)$ - Teste F com graus de liberdade para a regressão e os resíduos

$F(faj, ep)$ - Teste F com graus de liberdade para a falta de ajuste e o erro puro

R^2 - Coeficiente de determinação

P_p - Erro médio relativo

R - Rendimento

k_{av} - Constante de velocidade de Avrami

n_{av} - Constante da ordem cinética de Avrami

d_p - Diâmetro médio de poros

V_p - Volume de poros

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	Objetivo Geral.....	10
2.2	Objetivos Específicos	10
2.2.1	Artigo 1.....	10
2.2.2	Artigo 2	10
2.2.3	Artigo 3	11
2.2.4	Artigo 4.....	11
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
3.1	Azevém (<i>Iolium multiflorum</i> Lam.).....	12
3.2	Indústria Têxtil e seus Efluentes.....	14
3.3	Corantes.....	15
3.3.1	Classificação dos Corantes Têxteis.....	16
3.3.2	Corante Azul de Metileno.....	18
3.4	Legislação Ambiental.....	20
3.5	Adsorção	21
3.5.1	Cinética de Adsorção.....	24
3.5.2	Isotermas de Equilíbrio de Adsorção.....	28
3.6	Materiais Adsorventes	34
3.7	Carvão Ativado	35
3.7.1	Produção de Carvão Ativado.....	39
3.7.2	Estado da Arte para a Ativação Térmica e Química de Adsorventes.....	41
4	ARTIGOS.....	45
4.1	Artigo 1.....	45
4.2	Artigo 2.....	70
4.3	Artigo 3.....	82
4.4	Artigo 4.....	94

5	DISCUSSÃO.....	125
6	CONCLUSÃO.....	128
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
	REFERÊNCIAS	130
	ANEXO.....	156

1 INTRODUÇÃO

O azevém anual (*Lolium multiflorum* L.) é uma gramínea forrageira de clima temperado, utilizada mundialmente em pastagens anuais ou como componente de pastagens perenes. Produz grande quantidade de forragem, superando as demais forrageiras e pode ser utilizado como silagem e feno. Esta gramínea resiste bem às baixas temperaturas e por isso é de grande importância na região sul do Brasil. Estima-se que são produzidas nessa região de 5 a 8 toneladas de matéria seca por hectare (FLORES, 2006; FONTANELI, Renato S.; SANTOS; FONTANELI, Roberto S., 2012; LUCCA-FILHO; PORTO; MAIA, 1999). Do ponto de vista da produção de sementes para a comercialização, após a colheita do azevém, uma grande quantidade dessa matéria seca (palha) é deixada no campo e não possui um valor comercial. Um possível destino para este resíduo é sua utilização como adsorvente e material precursor para a produção de carvão ativado.

O desenvolvimento de materiais adsorventes que possuam baixo custo, grande disponibilidade e que possam ser utilizados para a produção de carvão ativado é o foco de muitas pesquisas (GONÇALVES *et al.*, 2007). Dentre esses, é possível destacar vários resíduos agrícolas (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000a; LIN; TENG, 2002), tais como: fibra de juta (ROMBALDO *et al.*, 2014a; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005), fibra de cânhamo (ROSAS *et al.*, 2009), fibras de sisal (ROMBALDO *et al.*, 2014b), fibras de piaçava (AVELAR, 2008), raiz do capim vetiver (VIEIRA *et al.*, 2016), bambu (HSING; PAULA, 2011), palha de coqueiro (SANTOS *et al.*, 2014), caule de algodão (DENG *et al.*, 2011), sabugo de milho (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001; PUZIY *et al.*, 2012; WEBLEY; SUN, 2010; ZHANG *et al.*, 2013), palha de feijão (GUERREIRO *et al.*, 2009) casca de arroz (SCHETTINO JUNIOR *et al.*, 2007), bagaço de cana (ÖNAL *et al.*, 2007; AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000a,b), entre outros.

Os adsorventes possuem grande aplicação nos processos de adsorção, tendo em vista que esta é uma operação utilizada em diversos tipos de indústria. No setor têxtil, é muito comum sua utilização no tratamento de efluentes coloridos devido a sua elevada eficiência na remoção de corantes sintéticos. Neste processo, os corantes são transferidos do efluente aquoso para uma fase sólida (adsorvente). Assim, o adsorvente pode ser regenerado ou mantido sem contato com o meio ambiente (KUNZ *et al.*, 2002; PAVAN *et al.*, 2007).

As indústrias têxteis são responsáveis por gerar uma grande quantidade de efluentes contendo corantes artificiais que não são fixados aos tecidos durante as etapas de tingimento. Os corantes constituem um dos principais problemas ambientais desses efluentes, pois apresentam um alto potencial contaminante, mesmo que em pequenas concentrações (LAASRI; ELAMRANI; CHERKAOUI, 2007; MAVINKATTIMATH; KODIALBAIL; GOVINDAN, 2017; YU *et al.*, 2013).

Em virtude da demanda, nos últimos 100 anos, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados, sendo cerca de 10.000 produzidos em escala industrial. Dentre estes compostos, é estimado que 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Os corantes sintéticos apresentam uma estrutura molecular aromática complexa, o que os torna mais estáveis e de difícil degradação. Tais corantes podem ser tanto solúveis quanto insolúveis em água. Os solúveis são mais difíceis de eliminar do efluente e são responsáveis pela cor do produto final em indústrias têxteis (FU; VIRARAGHAVAN, 2001; GUARATINI; ZANONI, 2000; KACHA; DERRICHE; ELMALEH, 2003).

A presença dos corantes sintéticos nos corpos hídricos, além da poluição visual, causa sérios danos à fauna e à flora do ambiente, devido à contaminação do meio aquoso por compostos ácidos, alcalinos, sólidos solúveis e compostos tóxicos (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017; KONICKI *et al.*, 2013). Além disso, muitos desses corantes podem causar problemas como alergias, dermatites e irritações cutâneas (entre elas mutagênicas e carcinogênicas) quando em contato com o ser humano (CALVETE *et al.*, 2009; GONG *et al.*, 2005).

Em vista disso, o presente trabalho visou o aproveitamento do resíduo agrícola da produção de azevém, *in natura*, tratado com NaOH e H₃PO₄, bem como material precursor para a produção de carvão ativado, visando a utilização como adsorventes do corante têxtil azul de metileno. Além disso foi realizada a caracterização física e físico-química de todos os materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal o uso da palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) moída, tratada com NaOH e H₃PO₄ e como biomassa precursora para a produção de carvão ativado. Todos estes materiais foram testados e comparados como adsorventes do corante azul de metileno. Além disso, foram realizadas caracterizações físicas e físico-químicas para todos os adsorventes.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 Artigo 1

- a) produção do carvão ativado através de ativação química com hidróxido de sódio e pirólise sob atmosfera de nitrogênio a 350°C;
- b) caracterização física e físico-química da palha moída, tratada com NaOH e do carvão ativado por meio da determinação da massa específica real e *bulk*, diâmetro de partícula, porosidade do leito de partículas, análise imediata, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX) e área superficial específica (BET), e
- c) realização do estudo de cinética e isothermas de adsorção, ajustando-se a modelos previstos na literatura, para todos os adsorventes.

2.2.2 Artigo 2

- a) produção do carvão ativado a partir de palha de azevém impregnada quimicamente com hidróxido de sódio e pirólise sob atmosfera de nitrogênio a 420°C;
- b) caracterização física e físico-química do carvão ativado produzido, com determinação da massa específica real e *bulk*, diâmetro de partícula, porosidade do leito de partículas, análise imediata, análise termogravimétrica (TGA), área superficial específica (BET) e morfologia, e

- c) realização do estudo de cinética e isotermas de adsorção, ajustando-se a modelos previstos na literatura.

2.2.3 Artigo 3

- a) tratamento da palha de azevém com NaOH (20%) e H₃PO₄ (40%);
- b) caracterização física e físico-química da palha moída, tratada com NaOH e com H₃PO₄, e
- c) realização do estudo das isotermas de adsorção do corante azul de metileno pela palha moída, tratada com NaOH e tratada com H₃PO₄, ajustando-se a modelos da literatura.

2.2.4 Artigo 4

- a) tratamento da palha de azevém com ácido fosfórico (40% e 70%);
- b) produção dos carvões ativados quimicamente com H₃PO₄ (40% e 70%) com pirólise sob atmosfera de nitrogênio a 500°C;
- c) caracterização física e físico-química das palhas tratadas e dos carvões ativados, com determinação da massa específica real e *bulk*, diâmetro de partícula, porosidade do leito de partículas, análise imediata, análise termogravimétrica (TGA), área superficial específica (BET) e fases cristalinas (DRX), e
- d) realização dos estudos de cinética e isotermas de adsorção, ajustando-se a modelos previstos na literatura, para todos os adsorventes.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Azevém (*Lolium multiflorum* Lam.)

As forrageiras de clima temperado são plantas que possuem seu melhor crescimento nas temperaturas entre 20 e 25°C. Elas constituem a base da alimentação de herbívoros domésticos, sendo empregadas, geralmente, sob pastejo, feno ou silagem. No sul do Brasil, são essenciais para alimentação de rebanhos nos meses de inverno. Também são de grande importância na conservação de solos, manutenção de bacias hidrográficas e proteção da vida selvagem (CARVALHO *et al.*, 2010; MOSER; HOVELAND, 1996).

O azevém foi introduzido no Brasil, no Estado do Rio Grande do Sul (RS), por colonizadores italianos em 1875. O gênero *Lolium* possui duas espécies de larga distribuição: o azevém anual (*Lolium multiflorum* Lam.), que é a segunda forrageira hiberna mais produzida no RS, e o azevém perene (*Lolium perenne* L.), que é pouco utilizado no Brasil (CARVALHO *et al.*, 2010).

O azevém anual é uma gramínea rústica e agressiva, que apresenta-se como complementar de ciclo vegetativo com pastagens naturais e possui facilidade de estabelecimento, pois o custo de implantação é baixo e as sementes são de fácil aquisição. Esta gramínea apresenta boa produção de forragem, alta ressemeadura natural, boa rebrotação e é resistente ao pastejo e ao excesso de umidade (CARÂMBULA, 1977; CARVALHO *et al.*, 2010; GERDES, 2003; MORAES *et al.*, 2002). A altura desta forrageira pode chegar até 1,2 m e se desenvolve na forma touceiras de 0,40 a 1,00 m. Possui folhas finas com 2 a 4 mm de largura e inflorescência em espiga dística, com 15 a 20 cm de comprimento. As sementes são pequenas, ásperas, palhentas e leves (CARVALHO *et al.*, 2010; FONTANELI, Renato S.; SANTOS; FONTANELI, Roberto S., 2012; MITIDIARI, 1983; PERES, 2010).

Na Figura 3.1 é apresentada uma ilustração de uma plantação de azevém.

Figura 3.1 - Plantação de azevém (*Lolium multiflorum* L.)



Fonte: Universoagro (2018)

A época de semeadura do azevém estende-se de março a junho, e o desenvolvimento da planta ocorre entre o outono e a primavera. Esta gramínea adapta-se a temperaturas baixas e conclui seu ciclo vegetativo na ocorrência de temperaturas altas. Ela tem uma boa adaptação a qualquer tipo de solo, porém prefere os solos argilosos, úmidos e férteis (CARVALHO *et al.*, 2010; FONTANELI, Renato S.; SANTOS; FONTANELI, Roberto S., 2012). Segundo Alvim *et al.* (1987), existe uma relação direta entre a temperatura e a produtividade do azevém, sendo que esta é máxima em torno de 22°C.

Dentre os recursos forrageiros utilizados, o azevém é responsável pela maior área plantada no Rio Grande do Sul, especialmente por seu potencial produtivo e ser adaptado às condições ambientais desse Estado (KRONING *et al.*, 2014). Os dados estatísticos da produção de sementes de azevém-anual apresentam rendimento médio de 300 a 400 kg.ha⁻¹ (LUCCA-FILHO; PORTO; MAIA, 1999). Esta gramínea apresenta, também, uma boa produção de massa, podendo ultrapassar 10,0 t.ha⁻¹ de matéria seca em situações de bom manejo (CARVALHO *et al.*, 2010).

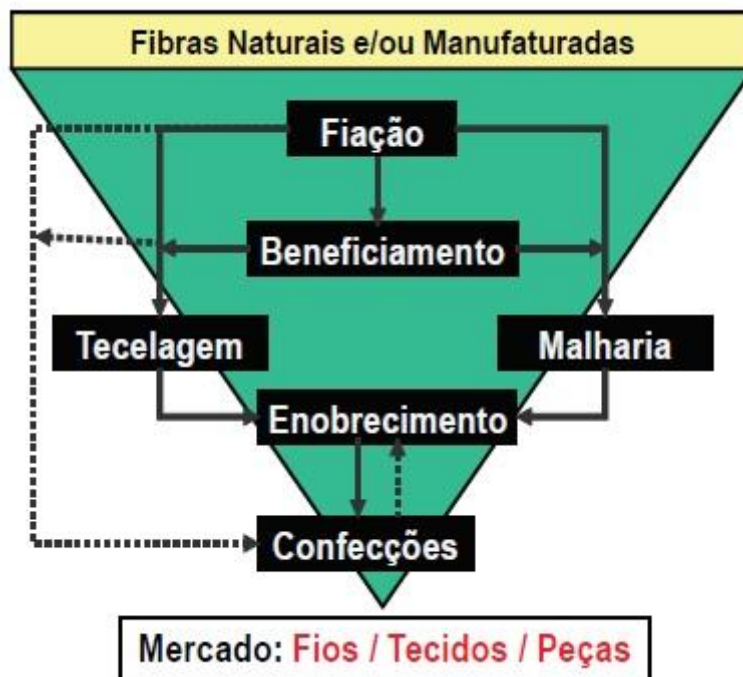
Diante da grande quantidade de matéria seca, resíduo da produção de sementes, é possível estudar um potencial uso desta palha, visto que não possui uma aplicação comercial. Assim, pode-se investigar a utilização deste material para a adsorção de corante têxtil, bem como seu uso como precursor para a produção de carvão ativado, visto que este é o adsorvente mais empregado nos tratamentos deste tipo de efluente.

3.2 Indústria Têxtil e seus Efluentes

O Brasil é o quinto maior produtor têxtil no mundo, com aproximadamente 33 mil empresas no ramo. Este setor representa 16,7% dos empregos, com cerca de 1,5 milhão de empregados, e 5,7% da indústria de transformação brasileira. A produção média têxtil é de 1,9 milhão de toneladas segundo o Programa de Internacionalização da Indústria Têxtil e de Moda Brasileira (TEXBRASIL).

As indústrias têxteis são responsáveis por preparar as fibras, converter os fios e realizar o tingimento para a posterior transformação em vestuários, bens industriais e artigos domésticos (OLIVEIRA, 2005). Todas as etapas do processo produtivo a partir da divisão das fibras podem ser visualizadas na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Cadeia Têxtil



Fonte: Bastian; Rocco; Martin (2009)

A fiação é a etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis e o beneficiamento envolve a preparação do fio com o tingimento, engomagem, retorção e tratamentos especiais. A tecelagem ou malharia é a elaboração do tecido a partir dos fios têxteis e o enobrecimento é a fase de preparação, tingimento, estamparia e acabamento dos tecidos. Por fim, a confecção consiste na aplicação diversificada de tecnologias para os produtos têxteis, acrescida de acessórios incorporados nas peças (BASTIAN;

ROCCO; MARTIN, 2009).

As etapas que envolvem tinturaria e lavagem são as responsáveis pela geração da maior parte dos efluentes têxteis, devido às grandes quantidades de água que são utilizadas nestes processos. Estima-se que cerca de 60-400 L de água são utilizados para produzir 1 kg de produto têxtil (ALI; HAMEED; AHMED, 2009; CALVETE, 2011).

Os efluentes das indústrias têxteis são considerados um dos mais poluentes no setor industrial em termos de volume e composição. A contaminação das águas pelos diversos tipos de corantes tem causado grande preocupação mundial. Sendo assim, a redução do volume destes efluentes, reaproveitamento de água e recuperação dos produtos químicos, sem comprometer a qualidade do produto acabado, constitui uma das metas da indústria têxtil (FREITAS, 2002; HONORIO, 2013; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Entre os principais indicadores de poluição dos efluentes têxteis, destacam-se as elevadas cargas de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), além de enormes quantidades de detergentes, sais orgânicos e inorgânicos e resíduos de baixa degradabilidade. Os efluentes com elevados valores de DBO e DQO podem causar vários problemas nos corpos hídricos, como aparecimento de espumas, aumento da toxicidade e mortandade de peixes (SCHIMMEL, 2008; VON SPERLING, 1996).

Essa complexidade dos efluentes têxteis é devida à grande diversidade de insumos como corantes, engomantes, surfactantes, entre outros. Dentre esses compostos, os corantes são muito característicos, pois são detectáveis a olho nu, e algumas vezes, visíveis em concentrações tão baixas quanto 1 mg/L (FREITAS, 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000; HONORIO, 2013; KUNZ *et al.*, 2002).

3.3 Corantes

Os corantes sintéticos são substâncias orgânicas que proporcionam cor a inúmeros substratos e são muito utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica, farmacêutica, cosmética, alimentícia e como aditivos em derivados do petróleo (KUNZ *et al.*, 2002; RAJAGURU *et al.*, 1999; SALEM, 2010; ZOLLINGER, 1987). A produção mundial de corantes é estimada em 800.000 ton/ano e existem cerca de 10.000 tipos de corantes produzidos em escala industrial, sendo que 30% destes estão disponíveis

para a indústria têxtil (CHEQUER, 2008; KUNZ *et al.*, 2002; PALMIERI; CENNAMO; SANNIA, 2005).

A molécula de corante é dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional que permite sua fixação nas fibras de tecido. Os corantes podem ser classificados de acordo com esse grupo cromóforo, sendo muito comum os grupos azo, nitrofenol, nitrosfenol, trifenilmetano, antraquinona, entre outros (HUNGER, 2003; KUNZ *et al.*, 2002; SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Os grupos cromóforos dos corantes orgânicos possuem em sua estrutura várias duplas ligações conjugadas. Eles absorvem a radiação eletromagnética e conferem cor às substâncias que os contêm (HUNGER, 2003). Essa radiação eletromagnética absorvida é responsável por fornecer a energia necessária para que os elétrons se movimentem dos orbitais moleculares de menor energia para os de maior energia. Quando eles retornam aos orbitais de menor energia, ocorre a liberação de parte da energia absorvida no início do processo. Essa energia, quando na região visível do espectro eletromagnético fornece a cor (MCMURRY, 2005).

A maioria dos corantes é resistente à descolorização, exposição à luz, água e outros produtos químicos devido à sua estrutura complexa e origem sintética. Os corantes têxteis mais utilizados são corantes ácidos, básicos, dispersos, azos, diazos e corantes de metais complexos (PERUZZO, 2003).

3.3.1 Classificação dos Corantes Têxteis

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (azo, antraquinona, indigoides, entre outros) ou de acordo com o método pelo qual ele se fixa à fibra. Em relação ao seu modo de fixação podem ser classificados como descritos nos itens que se seguem,

- a) **corantes diretos** - compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, entre outras) através de interações de *van der Waals*. Esta classe de corantes é constituída principalmente por compostos azóicos sulfonados com mais de um grupo azo. Eles apresentam alta afinidade (substantividade), porém como sua ligação à

fibra é fraca possuem baixa fixação à lavagem (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; GUARATINI; ZANONI, 2000; PERUZZO, 2003; SALEM, 2010);

- b) corantes básicos (catiônicos)** - são solúveis em água. Estes corantes se ionizam e o componente colorido aparece na forma de cátion. São fortemente ligados à fibra e não migram facilmente. Podem ser divididos em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina. O azul de metileno pertence a esta classe de corante (KIMURA, 2001; SILVA, 2012);
- c) corantes reativos** - formam ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas através do seu grupo eletrofílico (reativo). Existem muitos tipos desse corante, porém os principais contêm a função azo e antraquinona, como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila, como grupos reativos. Caracterizam-se por apresentar alta solubilidade em água e proporcionar maior estabilidade na cor do tecido tingido (GUARATINI; ZANONI, 2000);
- d) corantes azoicos** - possuem um ou mais grupamentos azo ($N=N$), são insolúveis em água e sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Isso confere um alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade (GUARATINI; ZANONI, 2000; OLIVEIRA, 2006);
- e) corantes ácidos** - são corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. A sua solubilidade em água deve-se a esses grupos (GUARATINI; ZANONI, 2000; SALEM, 2010);
- f) corantes à cuba** - apresentam-se como pigmentos insolúveis e sua aplicação depende de reações reversíveis de oxidação-redução. No banho de tingimento, o pigmento adquire a forma solúvel, sendo necessária para isso uma solução alcalina na presença de um agente redutor (SÁ, 2008);
- g) corantes de enxofre** - caracterizam-se pela presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água e solúveis em solução de sulfito de sódio, que atua como agente redutor (OLIVEIRA, 2006);
- h) corantes dispersivos** - são insolúveis em água fria e aplicados às fibras através de suspensão, com partículas de 0,5 a 1 μm . No tingimento, o

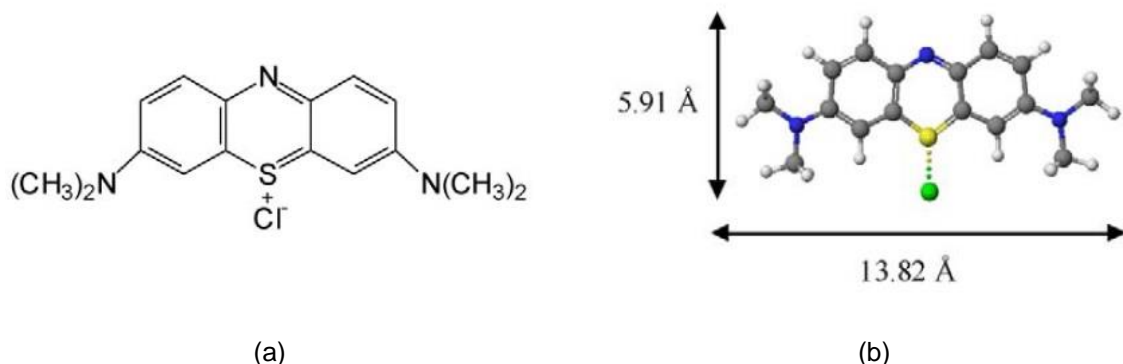
corante sofre hidrólise e lentamente precipita-se na forma dispersa sobre a fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000; SALEM, 2010);

- i) **corantes pré-metalizados** - possuem grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, o que permite a formação de complexos com íons metálicos. Porém, esse tipo de corante libera um alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito (GUARATINI; ZANONI, 2000), e
- j) **corantes branqueadores** - possuem grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que provocam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por uma luz ultravioleta (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.3.2 Corante Azul de Metileno

O cloreto de tetrametilitionina ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), conhecido também como azul de metileno ou azul básico 9 é um composto aromático heterocíclico, de massa molecular de 373,92 g/mol. Ele é sólido, bastante solúvel em água e etanol, produzindo solução azul após a dissolução (FABRÍCIO *et al.*, 2010; SANTOS, 2010). Na Figura 3.3 é apresentada a estrutura molecular do corante azul de metileno e seu tamanho.

Figura 3.3 - Estrutura (a) e tamanho (b) da molécula do corante azul de metileno



Fonte: Macedo *et al.* (2006)

O azul de metileno é um corante orgânico monovalente, da classe fenotiazínica e do tipo catiônico. Suas moléculas podem perder ou ganhar prótons em meio aquoso.

Elas estariam protonadas ou desprotonadas dependendo do pH da solução, assim em pH entre 1 e 11 encontram-se como azul de metileno H^+ (PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015; SANTOS, 2010).

A molécula do azul de metileno é muito estudada e apresenta-se como modelo, pois as bandas de absorção de suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e estão em regiões distintas do espectro. Ele serve como composto modelo para a remoção de contaminantes orgânicos e corantes a partir de soluções aquosas, devido à sua forte adsorção em suportes sólidos e devido a sua grande utilização industrial e comercial (AYGÜN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003; LUSSIER; SHULL; MILLER, 1994; NEUMANN *et al.*, 2000).

O azul de metileno possui uma variedade de aplicações e é empregado na indústria têxtil no tingimento de seda, algodão, lã, poliésteres, nylons e como propósito de impressão (FABRÍCIO *et al.*, 2010; FUNGARO; BRUNO, 2009; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

Segundo a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ, 2013), a decomposição do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, substâncias altamente tóxicas e irritantes ao ser humano. Além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água, esses subprodutos diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades dos cursos de água (DIAS, 2013).

A exposição aguda ao azul de metileno pode causar efeitos prejudiciais à saúde, como dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, aumento do batimento cardíaco, diarreia, necrose do tecido humano, sudorese, dificuldade respiratória, cianose e icterícia. Ainda, sabe-se que os corantes básicos e seus subprodutos podem ter caráter mutagênico, carcinogênico ou paralelamente formar complexos com outros produtos descartados no efluente (EREN, 2009; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013; VALDIVELAN; KUMAR, 2005; VASCONCELOS *et al.*, 2013).

Em vista disso, é de suma importância que o efluente com azul de metileno seja tratado adequadamente, pois é um corante catiônico e possui alta reatividade, tornando-se um resíduo causador de diversos malefícios ao ambiente (POGGERE *et al.*, 2011; VASCONCELOS *et al.*, 2013).

3.4 Legislação Ambiental

A liberação de enormes quantidades de corantes sintéticos para o ambiente causa grande preocupação pública, problemas de legislação e constituem um sério desafio para os cientistas ambientais (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004). As atividades do setor têxtil, especificamente são enquadradas como potencialmente poluidoras pela resolução CONAMA n° 237/97 (BRASIL, 1997).

A legislação brasileira estabelece condições e padrões para o lançamento de efluentes, conforme a resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005. Esta resolução também dispõe sobre a classificação dos corpos de água e estabelece as diretrizes ambientais para o seu enquadramento (BRASIL, 2005). Já, a Resolução CONAMA n° 430 de 13/05/2011 dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores (BRASIL, 2011).

O lançamento de efluentes nos corpos de água devem estar dentro dos padrões toxicológicos e exigências dispostos nestas resoluções. Sendo assim, não é permitida a alteração da coloração do corpo receptor, mudanças nas suas características ou seu enquadramento. A concentração dos componentes dos efluentes (benzeno, atrazina, sulfetos, cloretos, entre outros) devem respeitar os limites estabelecidos para o lançamento nos corpos receptores.

Segundo a Resolução n° 357, as classes de águas doces 1, 2 e 3 são destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; após tratamento convencional e após tratamento convencional ou avançado, respectivamente. No Quadro 3.1 são exemplificados alguns dos parâmetros exigidos para a classe 1.

Quadro 3.1 - Condições e padrões de potabilidade da água

(continua)

Parâmetro	Valor máximo
Cor	Natural do corpo de água
Turbidez	40 UNT
Sabor	Ausente
Odor	Ausente
Alcalinidade	250 mg/L
pH	6 – 9
DBO (5 dias a 20°C)	3 mg/L O ₂
OD	Não inferior a 6 mg/L O ₂
Sólidos totais dissolvidos	500 mg/L

Quadro 3.1 – Condições e padrões de potabilidade da água (conclusão)

Parâmetro	Valor máximo
Alumínio	0,1 mg/L Al
Benzeno	0,005 mg/L
Chumbo	0,01 mg/L Pb
Cloretos totais	250 mg/L Cl
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe

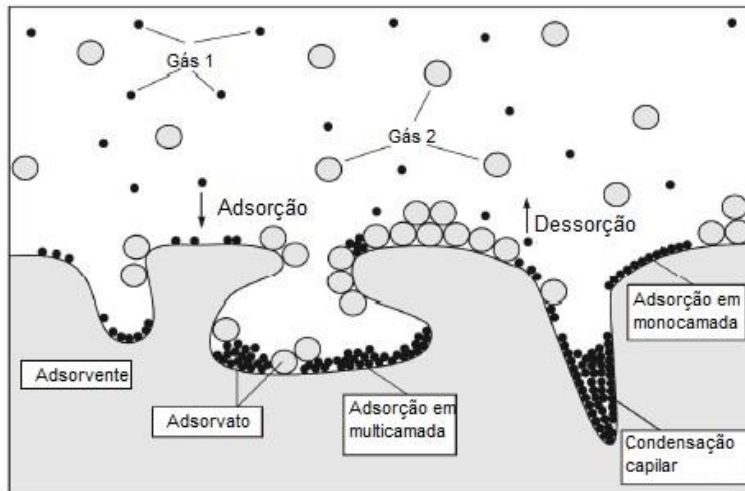
Fonte: Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA n° 357 e 397

Segundo a *United States Environmental Protection Agency* (2005), a composição média dos efluentes têxteis pode ser dada por sólidos totais na faixa de 1000 a 1600 mg/L, DBO de 200 a 600 mg/L, alcalinidade total de 300 a 900 mg/L e sólidos em suspensão de 30 a 50 mg/L. Esses valores são superiores aos estabelecidos pela legislação, como mostrado no Quadro 3.1. Isto evidencia a necessidade de um tratamento adequado para os efluentes têxteis antes de seu despejo no ambiente. Uma das técnicas mais eficientes para o tratamento desses efluentes auxiliando na retirada de cor é a adsorção.

3.5 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, que consiste na transferência física de um soluto de um fluido (gás ou líquido) para uma superfície sólida. O soluto fica retido devido às interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (FOUST *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1984). Na Figura 3.4 é demonstrada uma ilustração do processo de adsorção.

Figura 3.4 - Ilustração do processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Dutta (2009)

A migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, permanecendo na superfície ou nos poros do adsorvente. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorável a adsorção será. Sendo assim, geralmente, os adsorventes são sólidos porosos (BORBA, 2006; RUTHVEN, 1984).

Segundo Foust *et al.* (1982), a adsorção pode ser reversível, pois a modificação da pressão ou temperatura, em muitas vezes, provoca a remoção do soluto adsorvido no sólido. Quando se encontra no equilíbrio, o adsorvato possui uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, assim com a modificação da temperatura ou da pressão de operação, o soluto pode ser removido do sólido.

A adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção), de acordo com a natureza das forças superficiais envolvidas no processo. O tipo de interação que ocorre entre adsorvato e adsorvente é determinado pela posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente, definindo assim, o tipo de adsorção (HO; MCKAY, 1999a). Porém, a diferenciação entre as duas formas de adsorção não é simples, já que em alguns casos podem ocorrer simultaneamente os dois tipos ou pode ocorrer situações intermediárias (VOLESKY, 1990 *apud* COELHO *et al.*, 2014).

Na fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente ocorre por uma interação relativamente fraca, podendo ser atribuída às forças de *van der Waals*. Devido a não formação de ligações químicas, as moléculas ficam sobrepostas na superfície do adsorvente formando multicamadas. Para que ocorra a adsorção física as forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido devem ser maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é, então, estabelecido entre o adsorbato adsorvido e o restante da fase líquida (FOUST *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1984).

Na quimissorção ocorre a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, o que resulta em uma reação química. Essa nova ligação química é bem mais forte que no caso da fisissorção e ocorre somente a formação de uma camada (monocamada) sobreposta na superfície do sólido (EVERETT, 1972; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No Quadro 3.2 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Quadro 3.2 - Diferenças entre adsorção física e adsorção química

Fisissorção	Quimissorção
Causada por forças fracas como interações de <i>van der Waals</i>	Causada por forças fortes da mesma ordem de grandeza de uma reação química
Baixo calor de adsorção (~ 10 - 40 kJ/mol)	Alto calor de adsorção (~ 40 - 1000 kJ/mol)
Ocorre em monocamada ou multicamada	Ocorre somente em monocamada
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície
A adsorção ocorre de forma reversível, rápida e não ativada	Adsorção ocorre de forma irreversível, ativada e pode ser lenta
Não há dissociação de espécies adsorvidas	Pode ocorrer dissociação
Ocorre em temperaturas relativamente baixas	Pode ser realizada em uma ampla faixa de temperatura
Processo exotérmico	Processo endotérmico

Fonte: Mc Cash (2001) *apud* (Valencia, 2007); Ruthven (1984)

Segundo Aksu (2005) e Cooney (1999), são vários os fatores que influenciam no processo de adsorção, tais como natureza do adsorvente, do adsorvato e condições operacionais. Entre as características do adsorvente destacam-se a área superficial, tamanho do poro, massa específica, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do sólido. Já a natureza do adsorvato está relacionada com a polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade. Nas condições operacionais estão incluídas a temperatura, pH, natureza do solvente, velocidade de agitação e concentração do efluente.

A adsorção destaca-se como um processo de purificação, principalmente pela sua alta seletividade em nível molecular, o que permite a separação de diferentes componentes (GISI *et al.*, 2016; SALLEH *et al.*, 2011). O termo biossorção é utilizado para definir um processo no qual um sorvente sólido, de origem natural, ou seus derivados, é usado para a adsorção de espécies químicas do meio aquoso (MURALEEDHARAN; IYENGAR; VENKOBACHAR, 1991). A eficiência de remoção (E) dessas espécies pode ser obtida através da Equação 3.1,

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad 3.1$$

onde, C_0 e C_f são, respectivamente, as concentrações do adsorvato no início e no final do processo.

3.5.1 Cinética de Adsorção

A descrição da adsorção em um sólido poroso requer um entendimento do comportamento do equilíbrio e da transferência de massa no processo. A cinética de adsorção descreve a velocidade da remoção do adsorvato da solução, sendo responsável por reger o tempo de residência para a acumulação deste na interface sólido-líquido, controlando a eficiência do processo. Assim, é possível conhecer as variáveis que influenciam na adsorção e prever a velocidade com que o poluente é removido, sendo muito importante para o desenvolvimento de sistemas adequados de tratamento (HO; MCKAY, 1999b; SINGH; RAI, B.; RAI, L.; 2001; VALENCIA, 2007; VARGAS *et al.*, 2011).

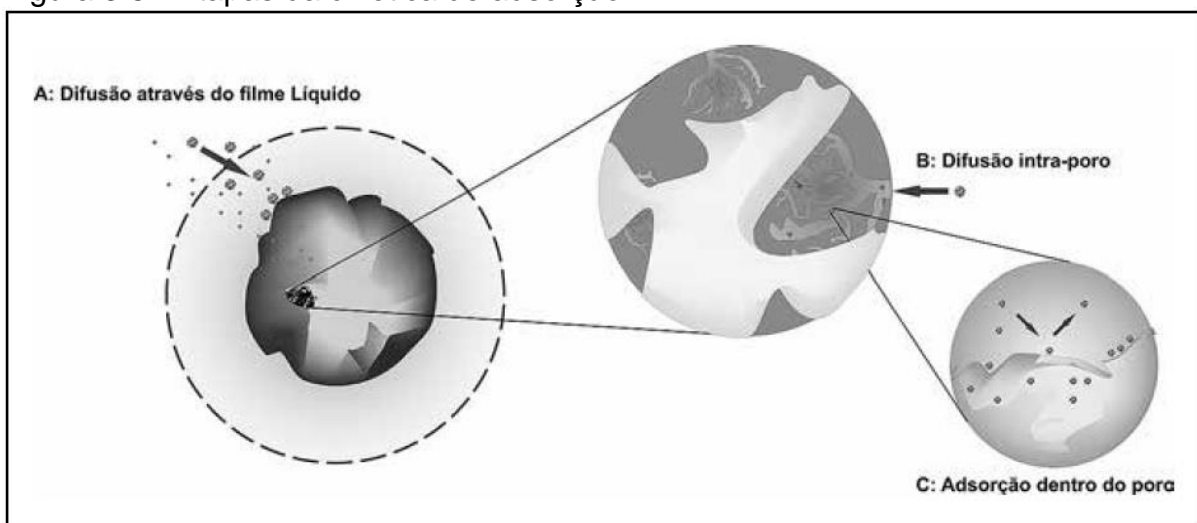
De acordo com Zogorsky *et al.* (1976), a cinética é dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental.

Ela pode ser dividida em três etapas, respectivamente (COELHO *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014; SOARES, 1998):

- a) transferência de massa das moléculas do fluido para a superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido envoltória na partícula;
- b) difusão das moléculas do fluido para o interior dos poros, e
- c) adsorção nos sítios disponíveis na superfície interna do poro.

Na Figura 3.5 são ilustradas essas etapas.

Figura 3.5 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

A primeira etapa pode ser influenciada pela concentração do fluido e pela agitação, pois o aumento da concentração do fluido acelera a difusão de adsorvato para a superfície do sólido. Já a segunda etapa, geralmente é considerada determinante, principalmente nos adsorventes microporosos devido à resistência interna à difusão. A terceira etapa é a fase de equilíbrio final, que geralmente ocorre de forma rápida (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989; JUANG; WU; TSENG, 2002; NASCIMENTO *et al.*, 2014; SOARES, 1998).

Diversos modelos foram desenvolvidos para se obter as constantes intrínsecas das taxas cinéticas. Dentre esses modelos os mais utilizados são os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais são muito empregados para a biossorção cinética de poluentes em águas residuárias. Outros modelos utilizados são o de difusão intrapartícula e o modelo de Elovich (FERNANDES, 2005; HONORIO, 2013; VAGHETTI *et al.*, 2009).

Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação cinética desenvolvida por Lagergren (1898) foi a primeira formulada para descrever a adsorção de sistemas sólido/líquido baseada na capacidade do sólido. Lagergren partiu do princípio que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001; CARVALHO, 2010; HO, 2004). O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é representado nas Equações 3.2 e 3.3,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 3.2$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 3.3$$

nas quais, q_e e q_t são as quantidades de adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo de pseudo-primeira ordem, em muitos casos, não se ajusta a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável para tempos menores que 20 a 30 min do processo de adsorção (AKSU, 2001).

Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay (1998), considera que a velocidade da reação depende da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, não considerando a concentração do adsorvato. O modelo relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, sendo apresentado nas Equações 3.4 e 3.5 (HO; MCKAY, 1998),

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 3.4$$

$$q_t = \left(\frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad 3.5$$

onde, k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Segundo Ho e McKay (1999a), este modelo assume que a adsorção é química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre soluto e

adsorvente. Este autor ainda ressalta que a maioria dos processos de adsorção obedecem com maior precisão o modelo de pseudo-segunda ordem.

Ainda, de acordo com Azizian (2004), em soluções com concentração inicial do soluto baixa, o processo obedece ao modelo de pseudo-segunda ordem. A expressão de velocidade pelo modelo de pseudo-segunda ordem vem sendo muito empregada à adsorção de poluentes em solução aquosa (HO, 2006).

Modelo de Difusão intrapartícula

As cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, sendo o mais comum deles a difusão (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004). Considerando-se que o soluto é provavelmente transportado da solução para o adsorvente através da difusão intrapartícula, as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não podem ser empregadas para identificar o mecanismo da difusão (JUANG; WU; TSENG, 2002; KANNAN; SUNDARAM, 2001).

Levando em consideração as etapas de adsorção, já citadas anteriormente, de acordo com Allen *et al.* (1989), a terceira etapa ocorre muito rapidamente, não formando uma etapa limitante de velocidade na adsorção do corante no sólido. Assim, se propõe que a principal resistência à transferência de massa ocorre na difusão do corante na estrutura do poro adsorvente, ou seja, na segunda etapa.

Sendo assim, recorre-se à teoria da difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, que assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente pode ser desprezada e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (ANDIA, 2009; YANG; AL-DURI, 2005). A Equação 3.6 demonstra a expressão matemática deste modelo cinético,

$$q_t = k_{di} \cdot t^{1/2} + C \quad 3.6$$

onde, k_{di} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C sugere uma ideia da espessura da camada limite (mg g^{-1}), ou seja, quanto maior for o valor de C , maior será o efeito da camada limite (WEBER; MORRIS, 1963).

O modelo de difusão intrapartícula pode ser observado em materiais adsorventes que possuam estrutura altamente porosa, grande área de superfície e estrutura interna bem desenvolvida (ANDIA, 2009).

Equação de Elovich

A equação de Elovich aplica-se à cinética de quimissorção. Ela ajusta-se satisfatoriamente em processos de cinética de adsorção lenta e em alguns processos de quimissorção ativada (LOW, 1960). Ela é representada pela Equação 3.7,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad 3.7$$

onde, o parâmetro β indica o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema, também relacionada com a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção (g mg^{-1}), e α é a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) (FERNANDES, 2005; FONTANA *et al.*, 2016).

3.5.2 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio entre a concentração de um soluto em uma fase fluida e sua concentração no sólido acontece quando a taxa em que as moléculas são adsorvidas na superfície é igual a taxa em que deixam a superfície. Assim, o equilíbrio não significa que a adsorção e a dessorção terminaram, apenas que elas ocorrem em taxas iguais (FU *et al.*, 2015; GEANKOPLIS, 1998).

As isotermas de adsorção são a maneira mais conveniente para especificar o equilíbrio da adsorção, bem como o seu tratamento teórico. Elas são representadas graficamente como a quantidade de adsorvato no adsorvente em função da sua concentração (no caso de líquidos) ou pressão (no caso de gases) a uma temperatura constante (CIOLA, 1981; FOUST *et al.*, 1982).

As isotermas fornecem informações sobre o mecanismo da adsorção, sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação poderá ser obtida de maneira desejada. Através delas, também pode-se estimar a quantidade máxima de adsorção dessas impurezas, sendo útil na avaliação econômica de um determinado adsorvente e na remoção de poluentes específicos durante o tratamento de efluentes. Elas podem apresentar-se de várias formas, pois relacionam experimentalmente as concentrações na fase fluida e nas partículas adsorventes (AKSU; ERTUGRUL; DONMEZ, 2010; CALVETE *et al.*, 2010; FU *et al.*, 2015; ROOSTAEI; TEZEL, 2004).

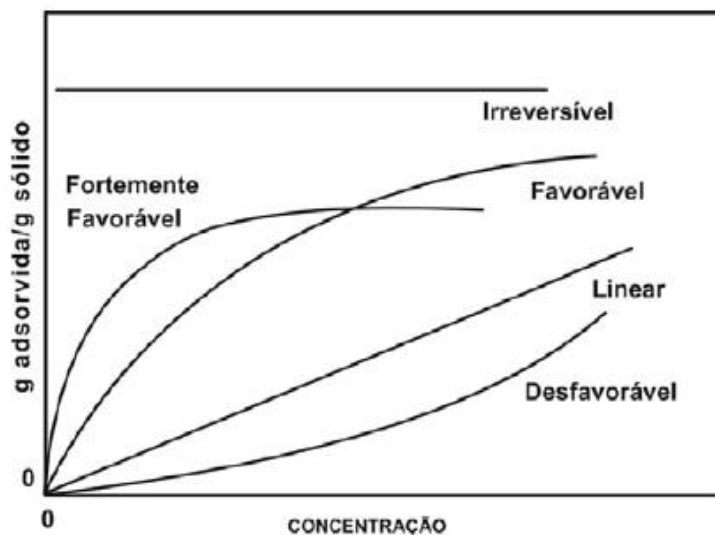
Segundo Cooney (1999), nos ensaios de equilíbrio de adsorção realizados em batelada, uma quantidade de adsorvente (m_{ad}) é misturada em um volume (V) de uma solução de concentração inicial de soluto (C_0). A mistura adsorvente/solução é mantida sob agitação e depois de se alcançar o equilíbrio a concentração final do soluto na solução é C_e (concentração de equilíbrio) e a concentração de soluto no sólido é q_e . O valor de q_e é obtido através da Equação 3.8,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_{ad}} \quad 3.8$$

onde, q_e , V e m_{ad} são expressos em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, L e g, respectivamente e C_e e C_0 em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para se avaliar a dinâmica do processo de sorção as isothermas são classificadas em lineares, desfavoráveis, favoráveis, ou ainda, extremamente favoráveis, como mostrado na Figura 3.6. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isothermas côncavas são desfavoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Já as isothermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; OLIVEIRA, 2007).

Figura 3.6 - Tipos de isothermas de adsorção

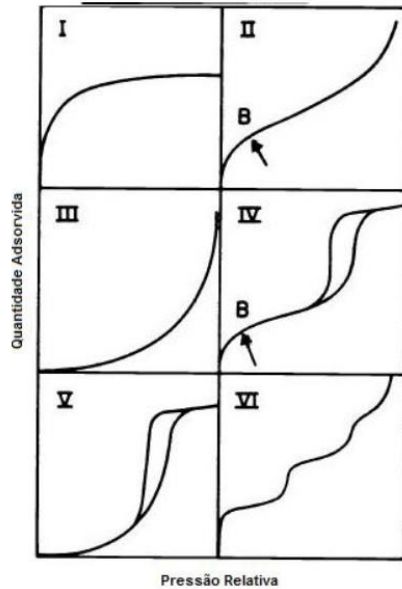


Fonte: Adaptado de McCabe; Smith; Harriott (1993)

Na literatura existem muitos registros de isothermas, entretanto, a maioria delas descreve o processo de adsorção física, sendo este o processo predominante em sistemas onde o fluido é um gás (MANGUEIRA, 2014; SOARES, 2001). A maioria das

isotermas de fisissorção podem ser agrupadas em seis grupos (SING *et al.*, 1985), como apresentadas na Figura 3.7. As isotermas dos tipos I a V pertencem à classificação de Brunauer.

Figura 3.7 - Classificação das isotermas de equilíbrio gás-sólido

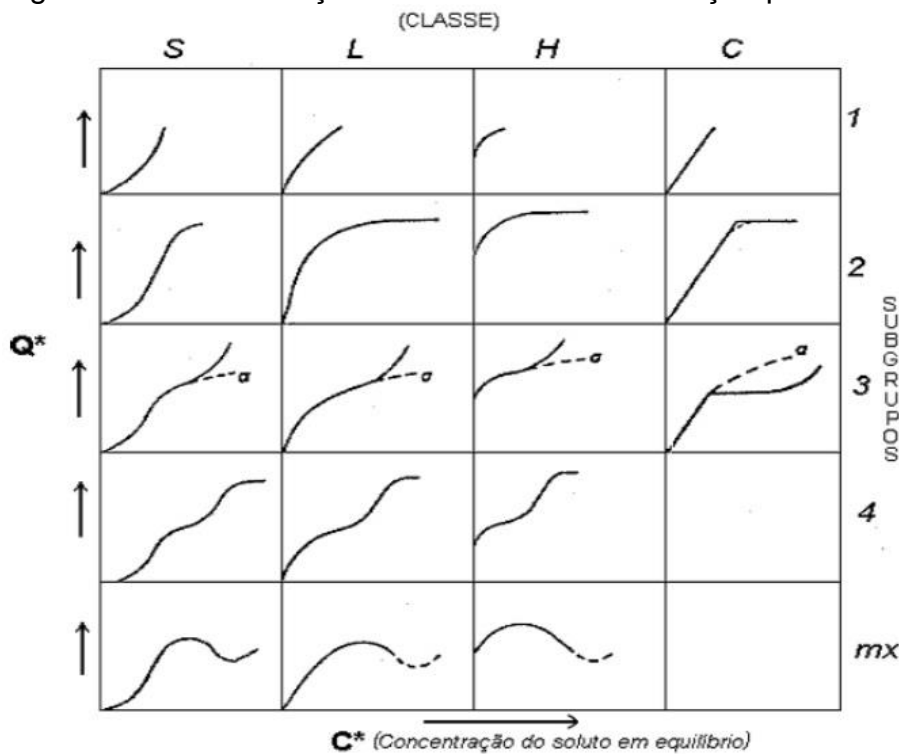


Fonte: Sing *et al.* (1985)

A isoterma tipo I ocorre em sólidos microporosos (carvão ativado, zeólitas e óxidos porosos) e é conhecida como isoterma de Langmuir. A isoterma reversível tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorventes não porosos ou de poros grandes. O ponto B representado nessa isoterma indica que a superfície da monocamada está saturada e, a partir daí, tem-se a adsorção em multicamada. As isotermas reversíveis do tipo III são raras e a adsorção inicial é lenta devido as forças de adsorção serem pouco intensas. As isotermas tipo IV e V são comuns em materiais mesoporosos e a dessorção não coincide com a adsorção (histerese). No tipo VI, a adsorção ocorre em camadas, em superfície homogênea não porosa. Ela é bastante rara e cada degrau da isoterma representa a saturação de uma monocamada adsorvida (DONOHUE; ARANOVICH, 1998; SING *et al.*, 1985).

Giles *et al.* (1960), desenvolveram uma classificação mais detalhada para as isotermas de sistemas sólido-líquido, dividindo-as nas classes S, L, H e C, cada uma com subdivisões, como ilustrado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Classificação das isotermas de adsorção para sistema sólido-líquido



Fonte: Adaptado de Giles *et al.* (1960)

As isotermas do tipo S, ou sigmoidal, caracterizam-se por apresentar curvatura para cima. Elas surgem quando a molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica, apresentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente pelo sítio do sólido adsorvente, tornando as interações adsorvato/adsorvente mais fracas que as interações adsorvato/adsorvato e solvente/adsorvente. As isotermas do tipo de Langmuir (L) tendem inicialmente curvar para baixo, em vista da diminuição da disponibilidade de sítios ativos. Elas são o tipo mais comum e a adsorção é realizada em camadas. O grupo H (alta afinidade) possui a parte inicial da isoterma vertical e estas surgem quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente (isto é, quimissorção). Ela representa adsorções extremamente fortes em baixas concentrações e mostra que a quantidade adsorvida inicialmente é alta, alcançando-se em seguida o equilíbrio. Já as isotermas do tipo C (partição constante) apresentam um início linear e são comuns em adsorventes porosos. Elas caracterizam-se pela partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável, indicando que o número de sítios ativos é constante (GILES *et al.*, 1960).

Existem muitas equações para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção (FEBRIANTO *et al.*, 2009). São bastante utilizados os modelos de Langmuir,

Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Tóth. Nos itens que seguem são descritos em detalhes cada um desses modelos.

Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir baseia-se em um modelo teórico. Este modelo prevê uma representação simples do processo de adsorção e fornece uma expressão matemática relativamente simples. O modelo de Langmuir assume as seguintes suposições (LANGMUIR, 1918):

- a) a superfície contém um número fixo de sítios de adsorção;
- b) as moléculas são adsorvidas e aderem-se à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados;
- c) cada sítio pode acomodar uma única espécie adsorvente, satisfazendo assim a regra da monocamada;
- d) a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras espécies nos sítios vizinhos, e
- e) a adsorção é reversível.

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 3.9,

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad 3.9$$

onde $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}) e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}).

Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo é empírico e pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

O modelo considera o sólido heterogêneo e aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906). Este modelo é apresentado na Equação 3.10,

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 3.10$$

sendo K_F a constante de Freundlich, relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$] e n (adimensional) está relacionada com a intensidade de adsorção, indicando se o processo é ou não favorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 indicam um processo favorável (SATYANARAYANA; MURTHY; SASIDHAR, 1999). Segundo Site (2001), quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Quando $1/n = 1$ a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando, $1/n > 1$, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois.

Na saturação, q_e se torna constante e independe do aumento de C_e , de modo que a equação de Freundlich não pode mais ser utilizada (COLES; YONG, 2006; RUTHVEN, 1984). Em concentrações moderadas esta equação usualmente coincide com o modelo de Langmuir. Por outro lado, para concentrações elevadas a equação de Langmuir tende para um patamar que corresponde à saturação da monocamada e o modelo de Freundlich apresenta uma assíntota (CARPINÉ, 2011).

Isoterma de Redlich-Peterson

Este é um modelo empírico que pode ser empregado em processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. A equação deste modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicada a sistemas homogêneos e heterogêneos. Essa isoterma é demonstrada a partir da Equação 3.11 (NASCIMENTO *et al.*, 2014; REDLICH; PETERSON, 1959),

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^{\beta_2}} \quad 3.11$$

onde, K_{RP} (L g^{-1}) e a_{RP} (mg L^{-1}) são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson e β_2 é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

Esta equação reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β_2 tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas de concentrações elevadas, quando β_2 tende a zero (FEBRIANTO *et al.*, 2009; FOO; HAMEED, 2010).

Isoterma de Sips

Este modelo empírico é uma junção das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo chamado também de isoterma Langmuir-Freundlich. Em concentrações baixas de soluto a isoterma tem um comportamento semelhante ao de uma isoterma de Freundlich, enquanto que, em altas concentrações, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir. Esse modelo é representado pela Equação 3.12 (DO, 1998; SIPS, 1948, 1950),

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/n_s}} \quad 3.12$$

onde, K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips (mg L^{-1})^{-1/n} e n_s é o expoente de Sips.

Isoterma de Tóth

A isoterma de adsorção de Tóth (1971) é um modelo empírico e apresenta aplicações práticas por ser muito simples. Este modelo foi desenvolvido para ser aplicado para adsorventes com superfícies heterogêneas onde o potencial de adsorção varia em função da cobertura (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

A isoterma de Tóth é uma modificação do modelo de Langmuir que leva em consideração os efeitos da heterogeneidade do adsorvente, indicada pelo valor do expoente d da Equação 3.13 (DO, 1998),

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b_1 \cdot C_e}{[1 + (b_1 \cdot C_e)^d]^{1/d}} \quad 3.13$$

onde b_1 é a constante da isoterma de Tóth (mg L^{-1}) e d é o parâmetro de heterogeneidade, cujos valores devem estar entre 0 e 1; quando $d = 1$ este modelo se reduz a isoterma de Langmuir (CAZZETA *et al.*, 2011; DO, 1998).

3.6 Materiais Adsorventes

Os adsorventes são materiais sólidos, naturais ou sintéticos, cuja superfície interna dos poros é acessível para que ocorra uma combinação seletiva entre os componentes do fluido e o sólido (MENEZES, 2010). Para que um adsorvente possua uma capacidade adsorptiva significativa deve ser constituído por uma estrutura

altamente porosa. Essas propriedades adsorptivas dependem tanto da natureza da superfície sólida quanto da distribuição de tamanho dos poros (SANTOS, 2010).

De acordo com Foust *et al.* (1982), a natureza do sólido deve ser levada em consideração para que se tenha um desempenho satisfatório, visto que os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos.

Um bom adsorvente deve reunir características favoráveis como alta capacidade, estabilidade química e física, alta seletividade, boas propriedades mecânicas para evitar erosão ou quebra do sólido adsorvente, facilidade de regeneração, baixo poder de aglomeração, não ser tóxico, baixo custo e grande área interfacial abrangendo a área externa e área interna (dos poros) (GEANKOPLIS, 1998; MENEZES, 2010).

Segundo Heumann (1997), em geral todo material sólido possui alguma capacidade de adsorção, porém são poucos que apresentam propriedades adequadas para serem utilizados como adsorventes no tratamento de efluentes ou em processos de separação.

Dentre os adsorventes industriais, os mais comuns são o carvão ativado, sílica gel, peneiras moleculares, argilas ativadas, alumina ativada e zeólitas sintéticas (ARIM, 2014; FOUST *et al.*, 1982; FRANCHI, 2004). Outros materiais alternativos vêm sendo utilizados em processos de adsorção, sendo que na maioria das vezes tais materiais visam à diminuição do custo do processo e a utilização de resíduos industriais, agrícolas ou naturais (BALDISSARELLI, 2006). Muitos desses resíduos também são utilizados como precursores para a produção de carvão ativado.

3.7 Carvão Ativado

O carvão ativado é considerado um adsorvente universal. Consiste em um material carbonáceo amorfo com elevada área superficial, com valores típicos entre 850 e 3000 m²/g e elevado grau de porosidade. Tais características possibilitam a adsorção de moléculas tanto na fase líquida quanto na fase gasosa (HAIMOUR; EMEISH, 2006; MANGUEIRA, 2014; PINTO, 2011; ROY, 1995).

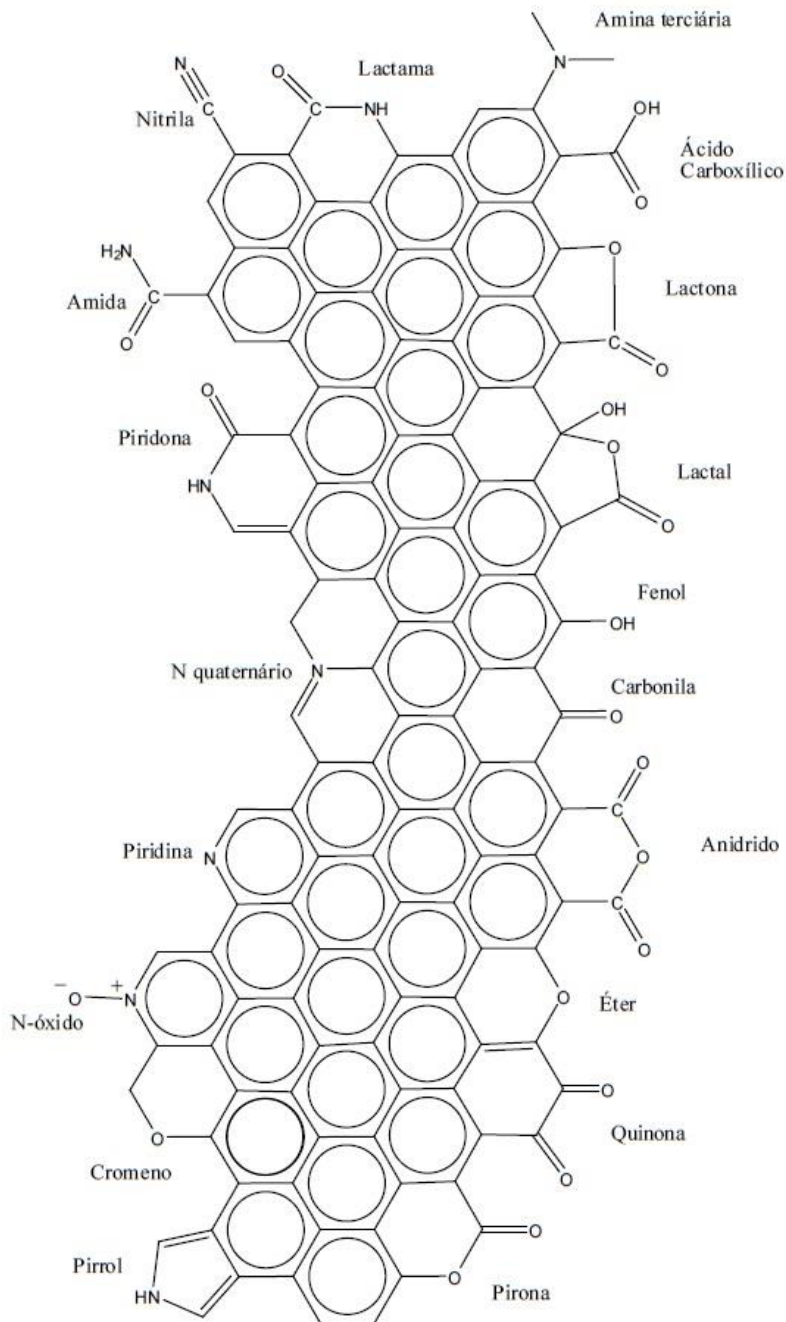
Em relação a outros adsorventes comerciais, o carvão ativado possui grande potencial de adsorção, estabilidade física, química excelente, e ainda se tem a possibilidade de produção a partir de materiais facilmente disponíveis (PEREIRA,

2014). Eles são extensivamente utilizados na remoção de odor, cor e gosto indesejáveis, de impurezas inorgânicas e orgânicas de efluentes domésticos e industriais. Além disso, também são empregados na purificação do ar, em processos alimentícios, em indústrias químicas e farmacêuticas (BANSAL; GOYAL, 2005).

As suas propriedades dependem de fatores como a matéria-prima, o processo e o tempo de ativação. Além dessas propriedades, deve-se levar em consideração a estrutura química, pois esta afeta a interação com adsorvatos polares e não polares. A presença e concentração dos grupos funcionais da superfície do adsorvente desempenham um importante papel na capacidade de adsorção e no mecanismo de remoção de adsorvatos (DO, 1998; MANGUEIRA, 2014; ZHANG *et al.*, 2009).

Na estrutura dos carvões ativados há a presença de átomos de carbono, grupos funcionais (principalmente contendo oxigênio e nitrogênio) e componentes inorgânicos (formam as cinzas), todos estes com um efeito significativo sobre processos de adsorção. Os grupos funcionais são formados durante o processo de ativação por interação dos radicais livres na superfície do carvão com átomos como o oxigênio e nitrogênio, que podem ser provenientes do material precursor ou da atmosfera (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2005). O oxigênio destaca-se em função dos grupos que pode formar, podendo determinar as características ácidas ou básicas dos carvões. Os radicais que possuem alta quantidade de oxigênio determinam características ácidas, enquanto que os com baixa quantidade determinam características básicas. Grupos funcionais como as carboxilas, lactonas e fenóis são responsáveis pelas características ácidas e grupos piranos, éteres, carbonilas e hidroxilas determinam características básicas. Além do oxigênio, há ainda a presença de outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo. O conteúdo desses heteroátomos depende da origem do carvão e do método de ativação. O nitrogênio se apresenta na forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato. Essas características superficiais dos carvões ativados podem ser alteradas através de tratamento com agentes oxidantes e temperatura de processo (BOLIGON, 2015; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Na Figura 3.9 são apresentados os grupos funcionais que podem estar presentes na superfície de carvões ativados.

Figura 3.9 - Principais grupos funcionais da superfície de carvões ativados



Fonte: Fernandes (2005)

Além da superfície química, outras características importantes são a área superficial, tamanho, estrutura e distribuição dos poros. A porosidade é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros (interstícios) que se abrem no processo de pirólise do material carbonáceo. Os carvões porosos são constituídos de seções imperfeitas de camadas gráficas de tamanhos pequenos, amassadas e com muitos defeitos em sua estrutura, formando uma rede tridimensional (RODRÍGUEZ-

REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998). Os espaços entre as camadas constituem a porosidade do carvão, como mostrado na Figura 3.10.

Figura 3.10 - Estrutura porosa de um carvão ativado



Fonte: Rodríguez-Reinoso; Molina-Sabio (1998)

Essa complexa rede de poros dos carvões pode ser classificada, segundo a proposta de Everett (1972), em macroporos, mesoporos e microporos, de acordo com seu tamanho. Esta classificação é mostrada no Quadro 3.3 e é adotada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

Quadro 3.3 - Classificação de poros

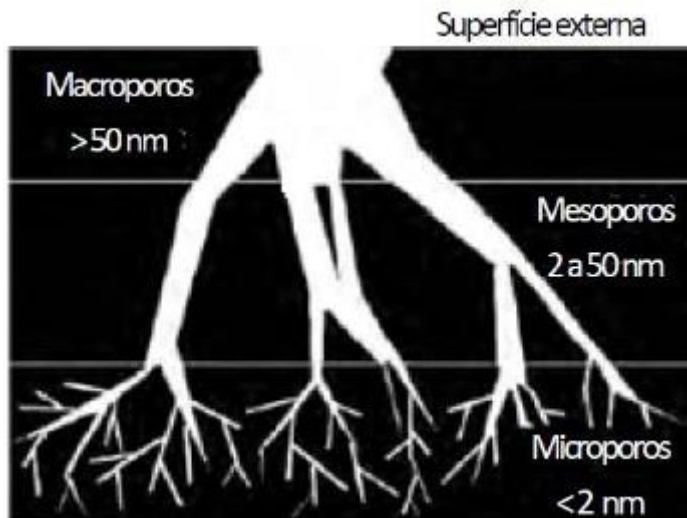
Tipo	Diâmetro médio
Macroporo	$d > 50 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 < d < 50 \text{ nm}$
Microporo	$d < 2 \text{ nm}$

Fonte: Everett (1972)

Os macroporos pouco contribuem para a área superficial específica e são normalmente considerados sem importância para a adsorção, porém servem como condutos para a passagem do fluido ao interior da superfície dos mesoporos e microporos, onde a adsorção ocorre com maior frequência. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Já, os microporos contribuem com a maior parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e

solventes comuns. Todos os carvões ativados possuem micro, meso e macroporos em sua estrutura, no entanto, a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e o processo de ativação empregado (CLAUDINO, 2003; ROUQUEROL, 1994). Na Figura 3.11 é apresentada uma representação esquemática dessa estrutura nos carvões ativados.

Figura 3.11 - Representação esquemática dos tipos de poros de um carvão ativado



Fonte: Figueiredo (2012)

Para a obtenção desses carvões ativados podem ser utilizadas uma variedade de matérias-primas abundantes e baratas. Estas devem possuir alto teor de carbono, como explicado anteriormente, e baixo teor de componentes inorgânicos (MORENO-CASTILLA; RIVERA-UTRILLA, 2001). Sendo assim, são comuns estudos utilizando sementes, madeira, ossos de animais, endocarpo de coco, caroços de frutos, cascas, entre outros. Os resíduos agrícolas destacam-se na fabricação do carvão ativado, pois são materiais ricos em carbono e lignocelulose (CLAUDINO, 2003; HAIMOUR; EMEISH, 2006; MANGUEIRA, 2014).

3.7.1 Produção de Carvão Ativado

Os materiais precursores do carvão ativado são os que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que ocorra abrandamento ou fusão que impeça a formação de microporos (FERREIRA, 2015).

O processo de fabricação consiste na carbonização e ativação, em condições controladas para se alcançar a desejada estrutura dos poros e resistência mecânica.

A ativação caracteriza-se pelo aumento da área superficial, enquanto que a carbonização é a pirólise do material carbonáceo. Nos processos industriais a carbonização e a ativação são realizadas simultaneamente (CLAUDINO, 2003; PINTO, 2011; YANG, 2001).

O grau de carbonização e ativação é caracterizado pelo parâmetro *burn off* (BO) ou “Grau de Conversão” (GC) que é dado pela Equação 3.14,

$$GC = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad 3.14$$

na qual m_i e m_f são as massas iniciais e finais, respectivamente.

O grau de conversão está, em geral, associado a área superficial específica do material, sendo que os valores típicos estão na faixa de 40 a 80% e as áreas superficiais entre 500 e 1500 m²/g (SOARES, 2001).

A carbonização pode ser descrita como uma decomposição térmica de componentes orgânicos, para produzir carvão, óleo e gás. Esta pirólise da biomassa é um processo muito versátil que pode ser otimizado para obtenção do produto requerido, dependendo das condições de temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, dentre outras (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006).

A ativação é a etapa em que será realizado o aumento da porosidade do carvão, sendo assim, é a etapa fundamental. Na ativação deseja-se o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica) conforme a configuração requerida para uma aplicação específica (SOARES, 2001).

A natureza da ativação pode ser física, química ou física e química. Na ativação física, são utilizadas as propriedades oxidantes de gases como o vapor d'água, CO₂ ou uma mistura destes em temperaturas maiores que 800°C. De modo geral, o poro formado neste processo, apresenta uma estrutura tipo fenda bastante fina, o que torna os carvões obtidos, apropriados para usos na adsorção em fase gasosa, enquanto que a ativação química produz carvões com poros maiores, mais apropriados para adsorção em fase líquida (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002; GUO; ROCKSTRAW, 2007; SAI; KRISHNAIAH, 2005).

O processo de ativação química consiste na impregnação prévia do precursor com agentes químicos desidratantes como ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxidos de metais alcalinos ou ácido sulfúrico, o que influencia na decomposição pirolítica. Posteriormente, o material é seco em temperaturas entre 100 e 120°C para eliminar a

água. O material quimicamente tratado sofre pirólise na presença de gás inerte (fluxo de nitrogênio), visando um maior rendimento e menor teor de cinzas durante o processo. Este processo é realizado em temperaturas superiores a 200°C, onde os componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄) são removidos, produzindo-se uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa, formando o carvão ativo (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; SILVESTRE-ALBERO *et al.*, 2009; SOARES, 2001; WIGMANS, 1989).

Um fator importante na ativação química é a razão de impregnação, que relaciona o peso do ativante e o peso do material inicial seco. Esta razão atua na porosidade do produto resultante, devido ao agente ativante, incorporado no interior das partículas do precursor, reagir com os produtos da decomposição térmica. Isto reduz o desprendimento de substâncias voláteis e inibe a contração das partículas. A conversão da matéria-prima no produto final é alta e ocorre a formação de grande porosidade interna quando o reagente é eliminado (por lavagem) após o tratamento térmico. Quando o grau de impregnação é considerado alto, o número de poros de diâmetro grande aumenta e o volume dos poros menores diminui (CAMBUIM, 2009).

Os parâmetros determinantes para o rendimento e qualidade do carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, a natureza da matéria-prima e a vazão de gás de arraste (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998; SOARES, 2001).

A ativação química apresenta vantagens em relação à física, como o baixo custo de energia, visto que o processo químico requer uma menor temperatura, e alto rendimento do produto final (FERNANDES, 2008). Há muitas pesquisas nesse sentido, visando o estudo das melhores condições para produção de carvões ativados quimicamente.

3.7.2 Estado da arte para a ativação térmica e química de adsorventes

No Quadro 3.4 são apresentadas algumas condições e parâmetros para a produção de carvões ativados utilizando como agentes ativantes o hidróxido de sódio e ácido fosfórico. Alguns autores apresentaram também a capacidade máxima de adsorção para o corante azul de metileno. Neste quadro, R corresponde a razão de impregnação ativante/precursor, T é a temperatura e t o tempo de ativação.

A partir do Quadro 3.4 observa-se que a produção de carvão ativado utilizando diversos materiais como precursores é eficiente, apresentando elevadas áreas superficiais específicas. Nota-se também que estes carvões expressaram boa capacidade de adsorção do corante azul de metileno. Além do uso desses materiais como matéria-prima para a produção de carvão ativado, alguns autores têm investigado a possibilidade de sua utilização apenas com um tratamento químico.

Singh e Srivastava (1999) realizaram tratamento químico de folhas de goiabeira com ácido fosfórico para a adsorção do corante azul de metileno. Estes autores estudaram a influência do pH e obtiveram valores ótimos entre 8 e 10, com a melhor dosagem obtida de 2 g/L, alcançando uma capacidade de adsorção de 133,33 mg/g.

Gong *et al.* (2007) realizaram tratamento químico com H_3PO_4 e NaOH para a palha de arroz, visando a adsorção do corante azul de metileno. Foram investigados parâmetros como pH inicial, dosagem de adsorvente e concentração de corante, sendo que o pH ótimo encontrado foi 4 e a melhor dosagem de 2 g/L, com quase completa remoção do corante. A palha de arroz modificada foi considerada um excelente adsorvente para corantes básicos, com uma capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno de 208,33 mg/g.

Silva e Oliveira (2012) utilizaram bagaço de cana tratado com ácido sulfúrico para a adsorção do corante azul de metileno. Foram utilizadas uma relação de sólido-líquido de 0,025 g/mL, atingindo-se uma capacidade máxima de adsorção de 38,22 mg/g. Já Han *et al.* (2010), investigaram a adsorção de azul de metileno por palha de trigo previamente tratada com ácido cítrico (0,6 mol/L) numa razão 1:12 (palha/ácido, m/v). Estes autores obtiveram um q_{max} de 396,9 mg/g, com ajuste do modelo de Langmuir.

Lata *et al.* (2007) utilizaram o resíduo agrícola de *Parthenium hysterophorus* tratado com solução concentrada de ácido sulfúrico, na razão 1,5:1 (ácido/resíduo) para a adsorção de azul de metileno, obtendo um q_{max} de 39,68 mg/g. Nasuha e Hameed (2011), estudaram a adsorção de azul de metileno por resíduos de chá tratado com solução de NaOH (0,05 M) e obtiveram um q_{max} de 242,11 mg/g, sendo que a área superficial do adsorvente foi de 6,5 m²/g.

Quadro 3.4 – Análise da produção de carvão ativado em diferentes condições de processo

(continua)

Autor	Material Precursor	Agente ativante	Parâmetros da Ativação	q_m (mg g⁻¹)	S (m²/g)
Lillo-Ródenas; Cazorla-Amorós; Linares-Solano (2001)	Antracito	NaOH	$T = 730^{\circ}\text{C}$; $R = 1$ a 4 ; $t = 1$ h	-	118 a 1045
El – Hendawy <i>et al.</i> (2001)	Espiga de milho	H ₃ PO ₄ (50%)	$T = 500^{\circ}\text{C}$; $R = 1$; $t = 2$ h (sem corrente de gás)	1,215 (mmol g ⁻¹)	960
Guo <i>et al.</i> (2002)	Casca de arroz	NaOH	$T = 750^{\circ}\text{C}$; $R = 3$; $t = 3$ h	-	2500
Legrouri <i>et al.</i> (2005)	Resíduos de melão	H ₃ PO ₄ (37N)	$T = 550^{\circ}\text{C}$; $R = 1$; $t = 2$ h	320	402
Phan <i>et al.</i> (2006)	Fibra de coco (AC) Fibra de juta (AJ)	H ₃ PO ₄ (30%)	$T = 900^{\circ}\text{C}$; $R = 4$; $t = 2$ h	-	1088 (AC) 912 (AJ)
Guo; Rockstraw (2007)	Casca de arroz	H ₃ PO ₄ (30%)	$T = 450^{\circ}\text{C}$; $R = 1,5$	-	1295
Schettino Junior <i>et al.</i> (2007)	Casca de arroz	NaOH	$T = 800^{\circ}\text{C}$; $R = 3$; $t = 1$ h (com pré- carbonização)	-	450
Avelar (2008)	Fibra de piaçava	H ₃ PO ₄	$T = 500^{\circ}\text{C}$; $t = 3$ h; $R = 1$	288,18	747
Attia; Girgis; Fathy (2008)	Caroço de pêssigo	H ₃ PO ₄ (50%)	$T = 500^{\circ}\text{C}$; $R = 0,43$; $t = 2$ h	306	1153
Rosas <i>et al.</i> (2009)	Fibras de cânhamo	H ₃ PO ₄ (85%)	$T = 450, 550$ e 800°C ; $R = 1$ a 3 ; $t = 2$ h	-	11, 187 e 452
Webley; Sun (2010)	Espiga de milho	NaOH (3 mol/L) H ₃ PO ₄ (50%)	$T = 800^{\circ}\text{C}$; $t = 2$ h $T = 500^{\circ}\text{C}$; $R = 1$; $t = 2$ h	-	1006 606
Cazetta <i>et al.</i> (2011)	Casca de coco	NaOH	$T = 700^{\circ}\text{C}$; $R = 1,2$ e 3 ; $t = 1,5$ h (com pré- carbonização)	916,26 (CA com maior S)	783, 1842 e 2825
Vargas <i>et al.</i> (2011)	Vagens de <i>Flamboyant</i> (<i>Delonix regia</i>)	NaOH	$T = 761^{\circ}\text{C}$; $R = 3,46$; $t = 0,86$ h	874,68	2854
Alves (2012)	Sabugo de milho	H ₃ PO ₄ (85%)	$T = 350^{\circ}\text{C}$; $R = 1,7$; $t = 1$ h	-	893,7

Quadro 3.4 – Análise da produção de carvão ativado em diferentes condições de processo (conclusão)

Autor	Material Precursor	Agente ativante	Parâmetros da Ativação	q_m (mg g⁻¹)	S (m²/g)
Sych <i>et al.</i> (2012)	Espiga de milho	H ₃ PO ₄ (50%)	$T = 400^{\circ}\text{C}$; $R = 0,5$ a $1,25$; $t = 1$ h	112 a 172	1341 a 1099
Cerqueira (2013)	Endocarpo de coco	H ₃ PO ₄	$T = 450^{\circ}\text{C}$; 2,5	-	1620
Cherifi <i>et al.</i> (2013)	Esponja vegetal	Mistura equimolar de ZnCl ₂ (50%) e H ₃ PO ₄ (30%)	$T = 500^{\circ}\text{C}$; $t = 1$ h	-	-
Ncibi <i>et al.</i> (2014)	Fibras de <i>Posidonia oceanica</i> (L.)	H ₃ PO ₄	$T = 600^{\circ}\text{C}$; $R = 1:1$; $t = 1$ h	137,27	946,55
Borah; Goswami; Phukan (2015)	Resíduos de chá preto	H ₃ PO ₄ (85% PA)	$T = 400^{\circ}\text{C}$; $R = 1:3$; $t = 1$ h	402,25	2054,49
Zhu <i>et al.</i> (2016)	Sabugo de milho Serragem de abeto	H ₃ PO ₄ (60%)	$T = 450^{\circ}\text{C}$; $R = 2:1$; $t = 1$ h	345 367,5	1809 1816

Fonte: Autora (2019)

4 ARTIGOS

4.1 Artigo 1

Artigo submetido a revista Journal of Environmental Chemical Engineering.

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION BY RYEGRASS STRAW

Elenara Oliveira da Silva^a, Vicente Debortoli dos Santos^b, Emanuelle Burato de Araujo^c, Ricardo Zottis^d, André Ricardo Felkl de Almeida^e

ABSTRACT

This study investigates the methylene blue adsorption by ryegrass byproducts. Milled ryegrass straw (*Lolium multiflorum* Lam.), treated straw, and the biochar produced from the straw with chemical activation (NaOH 20%) were used as adsorbent materials. To obtain the biochar, the pyrolysis was obtained in a tubular reactor with nitrogen flow at 350°C. The characterization of all the adsorbents was realized analyzing the real density, bulk density, particle diameter, proximate analysis, TGA, XRD, and SEM. Kinetic studies and adsorption isotherms were performed with models fit predicted in the literature. The biochar showed a well-developed porous structure. In the treated straw, there occurred a degradation of compounds such as hemicelluloses and lignin, which gave the modification in the surface of the material. For the kinetic studies, the model that showed the best fit for all the tests was the pseudo second order and the Sips model, for the adsorption isotherms. The maximum adsorption capacity (q_{max}) obtained by the milled straw was 28.7 mg/g and 67.19 mg/g by the treated straw. The most promising results were obtained by the treated straw, with high efficiency in the removal of the methylene blue dye from the solution, reaching values higher than 99%.

Keywords: Ryegrass straw. Biochar. Adsorption. Methylene blue.

1 INTRODUCTION

A large amount of wastewater containing artificial dyes is generated from various industries. In the textile industry, the presence of unfixed dyes is one of the primary environmental problems of the effluents, since they present a high contaminant potential, even in small concentrations [1-3]. The synthetic dyes belong to a class of

^aPostgraduate Program in Engineering, Federal University of Pampa (PPEng – UNIPAMPA). E-mail: elenara.sillva@gmail.com

^bPostgraduate Program in Engineering, Federal University of Pampa (PPEng – UNIPAMPA). E-mail: v15debortolli@gmail.com

^cChemical Engineering, Federal University of Pampa (UNIPAMPA). E-mail: emanuellearaujob@gmail.com

^dChemical Engineering, Federal University of Pampa (UNIPAMPA). E-mail: ricardozottis.eq@gmail.com

^eChemical Engineering, Federal University of Pampa (UNIPAMPA). E-mail: andre.felkl.almeida@gmail.com

organic dyes formed by complex organic molecular structures, making them more stable and more difficult to biodegrade when discharged in the ecosystem [1, 4]. Their presence in bodies of water causes visible pollution and serious environmental damage, due to water contamination by acidic compounds, alkalis, soluble solids and toxic compounds [5, 6]. Moreover, organic dyes can trigger allergy symptoms, dermatitis and skin irritations (both mutagenic and carcinogenic) if there is human contact [7, 8].

The development of techniques to treat these wastewaters has been the focus of various research groups. Sedimentation, flotation, membrane separation, adsorption, chemical oxidation, coagulation and ion exchange are some of the techniques utilized for this purpose [9, 10]. The adsorption process is one of the most commonly used methods to remove synthetic dyes, which are transferred from the aqueous effluent to a solid phase. This process has received global recognition due to its simplicity, high selectivity and efficiency, low operational cost and high quality in the effluent treatment [11-13].

Significant research focuses efforts on the application of straw from agricultural biomass waste as adsorbent materials and carbonaceous feedstock to biochar production [14, 15]. Among those materials are the maize straw [16], wheat straw [17], rice straw [18, 19], chickpea straw [20], ramie biomass [21] and herbaceous biomass [14]. The use of agriculture's waste or lignocellulosic materials are an effective method due to the abundance (naturally or as a byproduct of the agricultural industry), low cost, viability to physical and chemical modifications and environmental friendly [19, 22-24].

In this context, the straw is an agricultural byproduct of ryegrass (*Lolium multiflorum* L.) harvest. It is the most used winter forage in temperate and sub-tropical areas, because it is used as both annual pasture and as a key compound of perennial pasture. It produces large amounts of forage material, often overtaking others grasses and can also be used as silage and hay [25-27]. This grass can survive low temperatures and therefore is significant to the agriculture the Southern region of Brazil. The estimated production in this region is 5 to 8 tons of dry matter per hectare [25, 27, 28]. From a commercial agricultural point of view, once the ryegrass has been harvested, the large quantify of straw that remains in the field has no commercial value.

This study focuses on the different uses of the agricultural waste from the ryegrass production as adsorbents materials. The samples were used milled, treated with sodium hydroxide (NaOH) and as precursor to biochar production. The materials were applied in methylene blue adsorption.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Preparation of adsorbents

The dried ryegrass straw (*Lolium multiflorum* Lam.) was supplied by Brazilian Company of Farming Research (EMBRAPA) Southern Livestock, from city of Bagé. As a pre-process, milling of the straw was carried out in a knife mill (Marconi, MA 580, Brazil) with a 2 mm sieve opening. The treatment of straw and production of biochar consisted of the following steps. The milled ryegrass straw was soaked with 20% (w/v) NaOH (PA - Vetec, Sigma Aldrich) solution, with mass ratio 3:1 (NaOH: straw), for 24 hours at room temperature (20°C). The impregnated ryegrass straw was dried at 105°C for 24 hours with forced convection in a drying oven (Nova Ética, model 400/ND, Brazil). The impregnated biomass was macerated and inserted into a batch reactor with a capacity of 481 cm³. The pyrolysis process occurred at 350°C for 2.5 hours. This

temperature was used considering that the biggest precursor material mass loss (previously shown by the TGA) occurs at 200°C and according to other work found on the literature [29, 30]. Pyrolysis was performed in an inert nitrogen atmosphere and with a heating rate of 3°C/min. To obtain the treated straw, the impregnated biomass was washed with HCl (Vetec, Brazil) solution until it reached neutrality. This step was also performed for biochar as demonstrated by Lillo-Ródenas *et al.* [31].

2.2 Characterization of milled straw, treated straw and biochar

The adsorbents were characterized by the particle diameter (d_{ps}), real density (ρ_r) and bulk density (ρ_b), porosity of particle bed (ε), moisture (U_{bu}), proximate analysis in dry base (ashes contents - C_Z , volatile material - M_V e fixed carbon - C_F), thermal analysis (TGA), morphology (SEM and optical microscopy) and analysis of crystalline phases (XRD). For the biochar, specific surface area (S) was also included.

For both the milled and treated straw, the d_{ps} was obtained by agitation sieving for ten minutes using Tyler sieves 9 to 115. The d_{ps} for biochar was obtained by using a laser diffraction analyzer with water acting as the dispersing agent (Cilas Particle Size Analyzer, Granulometer 1190 L, France). The ρ_r was determined by helium pycnometry using a gas pycnometer (Quantachrome Instruments, USA). The values of ρ_b were obtained by using a graduated cylinder. The porosity of the particle bed was calculated from the relation of ρ_r and ρ_b , according Eq. 1.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_r} \quad (\text{Eq. 1})$$

The proximate analysis for the materials was done in a muffle furnace (Marconi, MA 385/3, Brazil) in accordance with the Association of Official Analytical Chemists - AOAC norms, American Society for Testing and Materials - ASTM - E1755, ASTM D1762 - 84 and ASTM - E872 [32, 33, 34, 35]. The thermal decomposition of the samples was evaluated by thermogravimetric analysis using a thermobalance (TGA 50 Shimadzu, Japan) and a thermal analyzer (TA 60WS Shimadzu, Japan). This test was conducted in a nitrogen atmosphere at 50 mL/min and at a heat rate of 10°C/min. The value of S was obtained using the Brunauer - Emmet - Teller method (BET) with the surface area analyzer (model NOVA 4200e, Quantachrome Instruments, USA). This method uses the physical adsorption of N_2 (gas) in different pressures in 77 K temperature. The biochar was degassed at 100°C, according Franz *et al.* [36] and Anisuzzaman *et al.* [37], for 18 hours. The morphology and microstructure of the materials were observed through the utilization of scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM 6610LV, Japan) and stereomicroscope (MOTIC, K SERIES, China).

The crystallinity of the adsorbents was examined by the X-ray diffraction (XRD) technique (Rigaku Ultima IV diffractometer, Japan) using $CuK\alpha$ radiation and Bragg-Brentano geometry. The X-ray source was operated at a voltage of 40 kV and a filament current of 20 mA. All samples were scanned in 2θ ranges from 5 to 70° with a step size of 0.05. The crystallinity index was calculated with Eq. 2 [38], using the intensities of crystalline and amorphous regions, where I_{cr} and I_{am} is the intensity of crystalline and amorphous regions.

$$I_C = \frac{I_{cr} - I_{am}}{I_{cr}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

2.3 Batch adsorption studies

All the adsorptions studies were carried out by using methylene blue (Reagen, Brazil) solutions with eight samples in duplicate and initial concentration of 150 mg/L, which was, based on several works found in the corresponding literature [39, 40, 41]. The adsorbents were washed and dried beforehand. The estimate concentrations for the remaining dye were obtained by using the calibration curve for methylene blue which was done in the 660 nm absorbance in spectrophotometer UV-Vis (Kasuaki, II – 226, China). The values of adsorption capacity (q_e) were obtained from the Eq.3,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_{ad}} \quad (\text{Eq. 3})$$

with q_e in mg/g, the volume of solution (V) in L, the adsorbent mass (m_{ad}) in g and the initial concentration (C_0) and equilibrium concentration (C_e) in mg/L.

In order to obtain the adsorption efficiencies (E) different adsorbent mass ratios were used per solution volume (0.004 to 0.032 g/mL). The samples were stirred (Nova Ética, 109-1, Brazil) at 150 rpm and placed in a centrifuge (Químis, Q222TM216, Brazil) at 3000 rpm for 20 min. The concentration of dye in the solution was determined with absorbance measurements at 660 nm. The adsorption efficiencies were obtained by Eq. 4,

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

where the final and initial concentrations (C_f and C_0) are expressed in mg/L.

In the study of adsorption kinetics, the adsorbent mass ratio per solution volume (m/v) of 0.02 g/mL was used. The samples were stirred at different contact times, according to Table 1. For the adsorption isotherms, different mass/volume ratios (0.004 to 0.032 g/mL) were used according to preliminary studies with contact times until equilibrium was reached. Table 1 shows the contact times used for kinetic and adsorption isotherm experiments.

Table 1 - Contact times between adsorbent and solution for adsorption kinetics and isotherms

Adsorbent	Kinetic time (min)	Isothermal time (min)
Milled straw	0 a 400	120
Treated straw	0 a 120	60
Biochar	0 a 150	60

Source: Authors (2019)

In order to select an adequate model to represent the methylene blue adsorption kinetic, three different models were fitted with the experimental data. The kinetic models pseudo first order, pseudo second order and intraparticle diffusion were used. For the adsorption isotherms the Langmuir, Freundlich and Sips models were used. The data was added to the various models using the Origin 8.5 software. Table 2 shows the kinetic and adsorption isotherm equations used in this study.

The pseudo first order provide a simple kinetic analysis of adsorption [48] and is widely used to describe the rate of adsorption of a solute from a liquid phase system [49]. This model describes the adsorption rate based on the capacity of the adsorbent, with consideration that the occupancy rate of the adsorption sites is proportionate with the number of vacant sites [50]. The pseudo second order assumes that the reaction speed is dependent on the amount of solute adsorbed on the surface of the adsorbent and the amount adsorbed at equilibrium [43]. The intraparticle diffusion model

assumes the diffusion inside the pores of the adsorbent as a determining step for adsorption kinetics [51].

Langmuir isotherm is a theoretical model that assumes adsorption is a process that occurs on a homogeneous surface, where the molecules form an adsorbate monolayer on the surface of the material and the process is reversible [52]. Freundlich's model is an empirical equation that assumes that adsorption occurs on a heterogeneous surface and the amount of adsorbate that is adsorbed increases infinitely and also increases in concentration [53]. The Sips isotherm is a combination of the previous two isotherms and employs an empirical model. At low solute concentrations, this isotherm behaves similarly to Freundlich, while at high concentrations this isotherm becomes similar to Langmuir [48].

Tabela 2 - Kinetics and adsorption isotherm models in nonlinear form

	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	Pseudo first order [42]
Kinetic	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	Pseudo second order [43]
	$q_t = k_{diff} t^{1/2} + C$	Intraparticle diffusion [44]
	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	Langmuir [45]
Isotherm	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Freundlich [46]
	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_s}}$	Sips [47]

k_1 (1/min), k_2 (g/(mg min)) and k_{diff} (g/(mg. min^{1/2})) are the velocity constants of the pseudo first order, pseudo second order and intraparticle diffusion, respectively. The constant C (mg/g) is related to diffusion resistance and q_t and q_e (mg/g) expresses the amount of dye adsorbed at a certain instant of time and at equilibrium. q_{max} (mg/g) is the maximum adsorption capacity, K_L (L/mg) is the Langmuir constant, K_F [(mg/L) (mg/L)^{-1/n}] the Freundlich constant, n is the heterogeneity factor of Freundlich, K_S [(mg/L)^{1/n}] a constant Sips, n_s is the Sips heterogeneity coefficient.

Some statistical parameters for the models adjustments were analyzed based on the results of the adsorption capacities that were obtained. The values of average relative error (ARE) [54] and chi-square (X^2) [55] were calculated by the Eqs. 5 and 6,

$$ARE = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (\text{Eq. 6})$$

where q_{exp} is the experimental value, q_{pred} is the value predicted by the model, nn is the number of experiments observed and NN is the number of parameters in the model.

For each adjustments, an analysis of the variance of the models using the ANOVA table was produced. The ratio between the quadratic means due to regression and the residuals (MQ_R/MQ_I) and the ratio between the quadratic means due to the

lack of fit and the pure error (MQ_{faj}/MQ_{ep}) were evaluated as well. These ratios were compared with the values for the F -test with degrees of freedom for regression and residuals, $F(R, r)$, and for the lack of fit and pure error, $F(faj, ep)$. The values obtained for this test are carried out at a confidence level of 95%. The coefficient of determination R^2 [55] was also analyzed for all models tested.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Physical and physicochemical characterization of adsorbents

In Table 3, the results of the physical characterization for the milled straw, treated straw, as well as the biochar are presented.

Table 3 - Obtained values for physical characterization of the materials

Parameter	Milled straw	Treated straw	Biochar
d_{ps} (mm)	0.548	0.365	0.034
ρ_r (kg/m ³)	1522.8 ± 5.8	1664.2 ± 4.2	1389.5 ± 1.3
ρ_b (kg/m ³)	148.5 ± 3.8	119.1 ± 4.0	178 ± 1.2
ε	0.9025	0.9284	0.8719
Yield (%)	-	-	20.8

Source: Authors (2019)

It can be observed that the particle diameter of the milled straw was 0.548 mm. After the sample passed through the impregnations and washing process, the diameter decreases. This possibly occurs, due to the fact that the ryegrass straw was dehydrated by the activator agent and was altered by changes in its structure, as shown in Figs. 1 and 2. Compared with the biochar the diameter is smaller, indicating an increase of specific surface area.

The value of real density (ρ_r) for the milled straw is near that reported in literature for some agricultural waste. Gassan and Bledzki [59] obtained values of 1500 kg/m³ for flax and sisal fibers and between 1500 and 1600 kg/m³ for cotton fibers. And even Mani *et al.* [60], obtained values of ρ_r of 1322 kg/m³ and ρ_b of 121 kg/m³ for wheat straw with a particle diameter of 0.28 mm and for barley straw ρ_r of 1245 kg/m³ and ρ_b of 112 kg/m³, with a particle diameter 0.32 mm. It is also observed, that the ρ_r of the treated straw increases in relation of the milled straw. In relation to biochar, this value decreases and the ρ_b increases, which indicate the formation of pores in the material. The porosity of the particle bed displayed a value around 0.9 to the milled straw. Lam *et al.* [61], found values of 0.91 and 0.92 for the porosity of wheat straw and Switchgrass straw with a particle diameter of 0.5 mm. In relation with the biochar, the porosity decreases since the particles had more spherical characteristics, as shown in Fig. 1. The produced biochar showed a yield of 20.8%, a value that compares to similar studies by researchers investigating others fibrous materials. For example, El – Hendawy *et al.* [62], obtained yields between 20 - 27% with activated carbon from cotton stems.

Table 4 shows values to the proximate analysis (ashes, volatiles and fixed carbon) for the milled straw, the treated straw and the biochar.

Table 4 - Proximate analysis results

Parameter	Milled straw	Treated straw	Biochar
U_{bu} (%)	6.28 ± 0.18	7.77 ± 0.13	2.04 ± 0.05
C_Z (%)	5.90 ± 0.57	1.73 ± 0.23	13.54 ± 0.10
M_V (%)	72.67 ± 0.47	82.96 ± 0.94	28.51 ± 0.34
C_F (%)	22.07 ± 0.86	15.49 ± 0.48	57.93 ± 0.17

Source: Authors (2019)

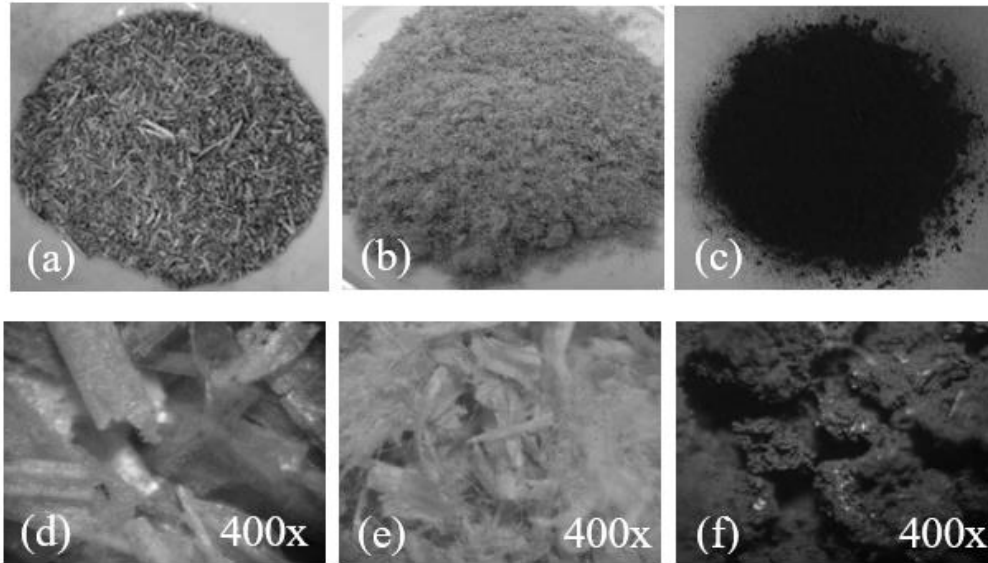
In Table 4, can be observe that the milled straw moisture was 6.28%. This value is similar to the results showed by Mani *et al.* [60], for other biomasses. Those researchers found moisture values at 8.3% for wheat straw, 6.9% for barley straw and 6.2% for corn straw. In relation of biochar, it is observed that it is have a low moisture content, which is a positive effect, given the fact that typically it has a maximum value of 10% [63]. The correspondent value for C_Z decreased for the treated straw. This factor is important for an adsorbent material because according to Moreno-Castilla [64], the ashes could damage the adsorption, blocking the porosity and preferentially adsorbing water. Another observation was the increase in M_V content and the decrease in C_F content for the treated material. The value C_F for the produced carbon was 57.93%, which is lower than the value that Haimour and Emeish [65], reported as the range normally found in biochars, between 72 and 90%. The value obtained for the C_F amount of the milled straw was similar to the data found by Vamvuka and Kakaras [66], in cotton production residues. These authors found the values of 20.6% for fixed carbon, 72.8% for volatile material and 6.6% for ash. The value obtained for the ash content of the biochar was 13.5% and is similar to the data noted Williams and Reed [67], for activated carbon produced from flax fibers (13%). It is noteworthy that the ash content is very dependent on the composition of the precursor material.

The specific surface area (S) of the biochar was 11.64 m²/g, with a value for the correlation coefficient (R^2) of the adjustment of 0.999. This parameter is crucial because the larger the surface area of a porous solid, the greater the number of sites available for adsorption and the greater the adsorption capacity [68]. The value obtained for S is considered low for biochar, since the most commonly found values are higher than 500 m²/g [69-71]. The specific surface area is inversely proportional to the average pore diameter, so a large specific surface indicates the presence of small pores while small values of S are characteristic of macroporous materials of non-porous bodies [72]. According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification published by Everett [73], macropores show diameters higher than 0.05 μ m.

3.2 Morphological analysis

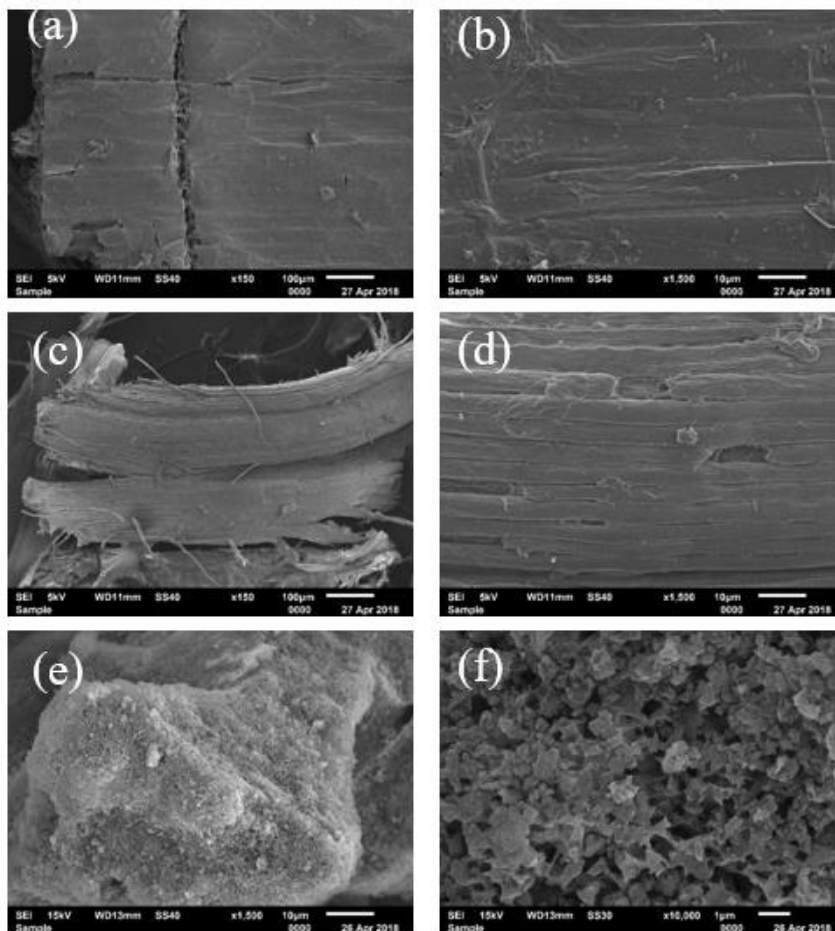
Figure 1 shows the milled straw (a), treated straw (b), biochar c) and the microscopy with 400x enlargement of the milled straw (d), treated straw (e) and the biochar (f). Figure 2 shows the micrographs (SEM) for milled ryegrass straw, treated straw with NaOH and for biochar all at various magnifications. Figures 2.b, 2.d and 2.e show the magnification of 1500x where it is possible to compare changes in the surface of the material.

Figure 1 - Adsorbents materials: milled straw (a), treated straw (b) and biochar (c) and each material at 400x magnification (d, e and f)



Source: Authors (2019)

Figure 2 - SEM micrographs of milled straw (a and b) and treated straw (c and d) at magnifications of 150 and 1500x; the biochar (e and f) at magnifications of 1500 and 10000x.



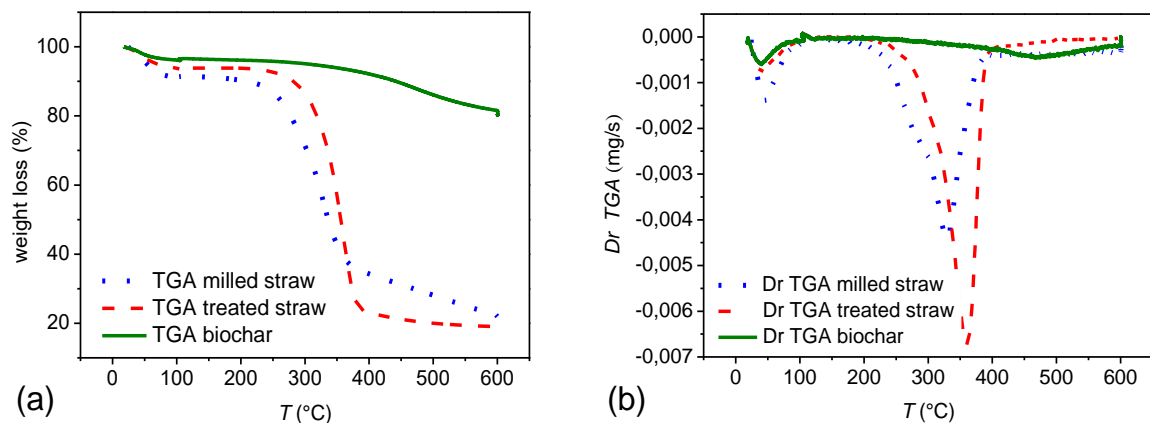
Source: Authors (2019)

In Figures 1 and 2, it is possible to observe the differences in the structure of the materials used as adsorbents. The milled straw is composed of a fibrous structure without many reliefs whereas in the treated straw, it is evident that change occurred in the surface morphology of the material due to the degradation of components such as hemicellulose and lignin caused by NaOH. In the figures corresponding to the biochar (Figures 1.f, 2.e and 2.f), there is a well-developed porous structure with large pores (macropores), which reflects its low surface area.

3.3 Thermogravimetric analysis

In Figure 3, the derivatives of the thermogravimetric curves for milled straw, treated straw and biochar are shown below.

Figure 3 - Thermogravimetric curves (a) and derivative thermogravimetric (b) of milled straw, treated straw and biochar samples.



Source: Authors (2019)

In the milled straw, can be observe three instances of mass loss. The first occurs at temperatures of up to 100°C and suggests a loss of sample water as well as the presence of other low molecular weight compounds [24]. The second mass loss, at approximately 280°C, can be attributed to the degradation of hemicellulose, followed by cellulose (330°C), as reported by Paula *et al.* [74], in the study with sugarcane bagasse fibers. In the final mass loss, around 400°C, there is degradation of lignin and other wastes. Yang *et al.* [75], studied the decomposition of lignocellulosic materials and obtained temperature ranging from 220 to 315°C for the degradation of hemicellulose, 315 to 400°C for cellulose degradation, and lastly lignin degradation in a wider range between 100 and 900°C. The change in slope of the curve nearly 400°C, may be due to the decomposition process which involves simultaneous reactions such as the breakdown of the C-C bonds of lignin and the, release of CO and CO₂ [76,77]. In the treated straw, it is evident that the slope of this curve is less pronounced, possibly due to the fact that NaOH removes part of the lignins [59].

Furthermore, it is noticed that the mass loss at 280°C only occurs for milled straw, which suggests the decomposition of the hemicelluloses. This peak does not occur in the treated straw because of the possible removal of hemicellulose by NaOH. According to Gassan and Bledzki [59], the alkaline treatment of lignocellulosic fibers causes a partial removal of lignin and yields a greater effect on hemicellulose. The lignocellulosic fibers are composed of a crystalline structure of cellulose microfibrils, surrounded and bound by lignin and hemicellulose. The alkaline treatment reacts with

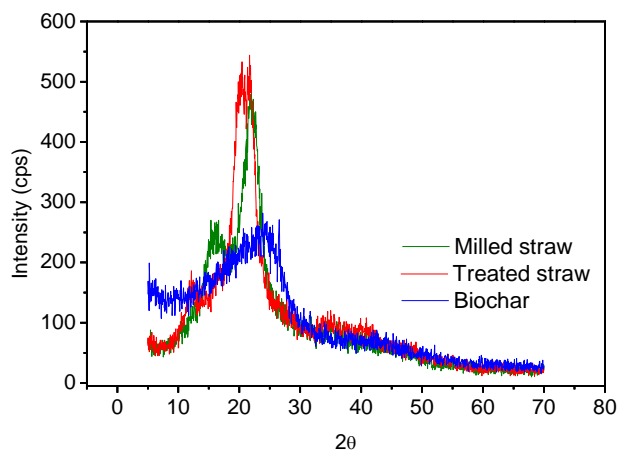
the binding material, causing the defibrillation of the fiber. In other words, the alkaline treatment causes the destruction of the crosslinked structure, separating the fibers into finer filaments [78,79]. This is reflected by an increasingly available surface area [80], which is relevant for the purpose of adsorption.

Furthermore, the thermal stability of the material increases when it is chemically treated with NaOH and neutralized. The peak of greater loss of mass for the milled straw occurs around 330°C, whereas for the treated material, this peak occurs around 360°C. Comparatively, to the mass loss in the biochar is smaller, leaving approximately 80% of the starting material. There is absence of the peak that corresponds to cellulose and lignin, which indicates that these compounds were volatilized during the carbonization of the material. This is confirmed by literature research, because cellulose is the main compound responsible for generating volatile products [81]. For biochar, the peak that occurs between 430 and 550°C can be attributed to the decomposition of lignin aromatic rings [82]. According Orfão *et al.* [83], lignin is the main polymer responsible for the formation of coal in the pyrolysis of lignocellulosic materials.

3.4 Analysis of the crystalline phases

In Figure 4 the diffractograms of milled straw, treated straw and biochar are shown.

Figure 4 - X-ray diffraction patterns of milled straw, treated straw and biochar



Source: Authors (2019)

In Figure 4, peaks at $2\theta = 22.63^\circ$ (milled straw) and $2\theta = 21.97^\circ$ (treated straw) were shown to increase in intensity with alkaline treatment. This complements correspond to the increase in crystallinity of the fibers, with the crystallinity index for the milled straw at 48.70% and at 68.95% for the treated straw. These peaks are associated with the cellulose phase, with the treated sample showing a reduction in the amorphous part and an increase of the crystalline peak [84]. This behavior is similar to data obtained by Alemdar and Sain [85] with crystallinity values of 59.8% for untreated soybean husk and 69.6% for treated soybean.

Cellulose is a complex polymer consisting of crystalline and amorphous regions. Crystallinity is defined as the percentage of crystalline regions in relation to the total material [84, 86]. The hydrogen bonds between the cellulose molecules are organized into a regular system, resulting in an orderly system with crystal properties. This crystal lattice of cellulose is monoclinic. The individual fibrillary units consist of long periods of

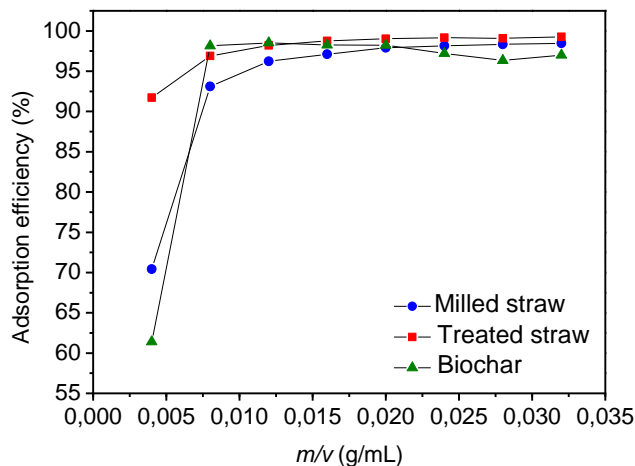
ordered (crystallite) regions interspersed with completely disordered regions. The cellulose molecule continues through several crystallites [85]. Chemical and mechanical treatments affect the structure and crystallinity of the cellulosic fibers, as is the case for the NaOH responsible for removing part of hemicelluloses and lignin, which has been previously demonstrated by the TGA analysis.

For the biochar in Figure 4, the absence of crystalline compounds is notable when compared to the milled and treated straw. This information proves that the leaching/washing performed was efficient for the removal of the crystalline residues of the activation. Since there are no crystalline peaks present, pore clearance was provided. Also, in this figure, the diffraction peak ($2\theta = 10$ to 30°) corresponding to the presence of the characteristic band of amorphous carbon, associated with the typical turbo-static structure of activated carbon [87], with graphite-type microcrystallites, is represented by well-extended peaks corresponding to three-dimensional reflections [88-90]. This confirms the formation of activated carbon, since these are composed of imperfect sections of small-sized graphite layers and containing various defects in its structure, forming a three-dimensional network [91].

3.5 Adsorption efficiency (E)

Figure 5 shows the adsorption efficiency of the methylene blue dye (E) according to the ratio of mass of adsorbent per effluent volume (g/mL). This graph demonstrates that all the adsorbents showed high efficiency of methylene blue dye removal, reaching values up to 99%. The values of 97.91% for milled straw, 99.04% for treated straw and 97.22% for biochar were obtained with the m/v ratio of 0.02 g/mL. Therefore, this ratio was used in the adsorption kinetics experiments for all the adsorbents.

Figure 5 - Adsorption efficiencies of methylene blue by milled straw, treated straw and biochar



Source: Authors (2019)

It can be observed that initially, with the lowest m/v ratio (0.005 g/mL), the treated straw already has values higher than 90%. In comparison, the milled straw and biochar are at approximately 70% and 60%, respectively. The fact that there is a higher E for the treated straw than the milled straw can be attributed to a greater porosity, developed by the chemical treatment. This allows for greater available area for the adsorption of the dye. The biochar also removed the dye from the effluent, however, it

also some substance that eventually darkened the solution and may have interfered with the results.

3.6 Adsorption kinetics

The study of adsorption kinetics is critical because the mechanism that drives the process can be reached, as well as the adsorption rate, which is one of the standards for adsorbent efficiency [6]. Table 5 presents the obtained values for the applicable kinetic models of the experimental data for the milled straw, treated straw and biochar.

Table 5 - Kinetic parameters for methylene blue adsorption onto milled straw, treated straw and biochar

Milled Straw			
Model	Pseudo first order	Pseudo second order	Intraparticle diffusion
<i>Parameter</i>	$q_e = 7.299 \pm 0.013$ $k_1 = 0.366 \pm 0.021$	$q_e = 7.336 \pm 0.008$ $k_2 = 0.391 \pm 0.036$	$C = 7.138 \pm 0.860$ $K_{dif} = 0.012 \pm 0.075$
R^2	0.9995	0.9998	0.316
χ^2	0.0026	0.00073	1.482
ARE (%)	0.527	0.311	13.34
MQ_R/MQ_r	35177.42	127682.3	7.39
$F(R,r)$	4.49	4.49	4.49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	69.69	18.27	106791.76
$F(faj,ep)$	3.29	3.29	3.29
Treated Straw			
Model	Pseudo first order	Pseudo second order	Intraparticle diffusion
<i>Parameter</i>	$q_e = 7.382 \pm 0.013$ $k_1 = 1.712 \pm 0.078$	$q_e = 7.418 \pm 0.006$ $k_2 = 1.668 \pm 0.036$	$C = 4.772 \pm 0.853$ $K_{dif} = 0.346 \pm 0.137$
R^2	0.9995	0.9999	0.284
χ^2	0.0024	0.0004	1.457
ARE (%)	0.451	0.209	12.72
MQ_R/MQ_r	39509.35	222582.91	6.35
$F(R,r)$	4.49	4.49	4.49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	44.28	6.80	80579.11
$F(faj,ep)$	3.29	3.29	3.29
Biochar			
Model	Pseudo first order	Pseudo second order	Intraparticle diffusion
<i>Parameter</i>	$q_e = 7.007 \pm 0.057$ $k_1 = 14.08 \pm 0.28$	$q_e = 7.014 \pm 0.059$ $k_2 = 7.459 \pm 0.12$	$C = 4.413 \pm 0.95$ $K_{dif} = 0.294 \pm 0.132$
R^2	0.9853	0.9864	0.240
χ^2	0.0838	0.077	1.925
ARE (%)	2.873	2.780	14.8
MQ_R/MQ_r	1078.96	1162.95	5.058
$F(R,r)$	4.49	4.49	4.49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	14.41	13.29	815.27
$F(faj,ep)$	3.29	3.29	3.29

Source: Authors (2019)

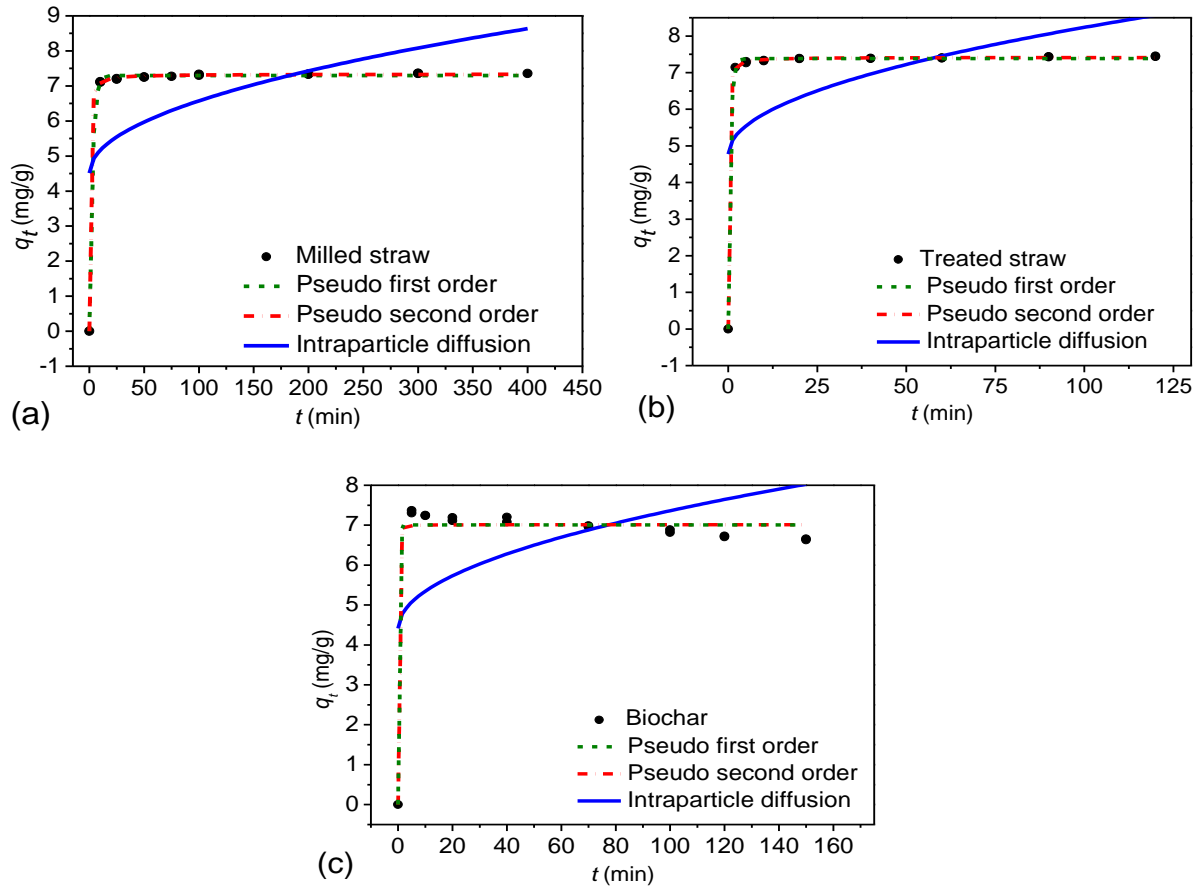
Analyzing the results of Table 5, it can be observed that both the pseudo first order model and the pseudo second order model presented good correlation coefficients (R^2), as they are close to the unit for all materials used in the adsorption. The pseudo first order model describes better processes in which physical interactions are predominant, while the pseudo second order model better applies to processes where electron exchange or sharing occurs [43, 13]. The adsorption capacities values obtained by the models were also close to the experimental values. For milled straw this value was 7.28 mg/g, for the treated straw of 7.35 mg/g and for the biochar of 7.01 mg/g. It can be noted that all values obtained were close to each other. This is justified by the fact that in 50 mL of methylene blue solution used in the tests there was an approximate amount of 7.5 mg methylene blue, since the concentration used was 150 mg/L. Thus, it can be evident that all adsorbents removed almost all of the dye present in the solution.

However, only the R^2 value is not enough to evaluate the best fit, thus, through the analysis of other statistical parameters, it can be observed (Table 5) that the pseudo second order model was slightly better than the pseudo first order model in all cases. This is confirmed by the smaller values of ARE and X^2 that this model presented. The smaller these values, the more the value of the model is adjusted to the experimental data. For the pseudo second order model, 99.98% of the total variation around the mean can be explained by the regression, for the adsorption with the milled straw; while for the treated straw and biochar these values are 99.99% and 98.64%, respectively. The remainder corresponds to residue. In relation to the value of the ratio between the quadratic means due to regression and the residuals (MQ_R/MQ_r), the higher the value, the better. Compared with the value of the test $F(R, r)$, at a 95% confidence level, it is noted that $MQ_R/MQ_r > F(R, r)$. This indicates that the regression is statistically significant and the model presents a good fit.

However, according to Barros Neto *et al.* [55], a regression is not always as significant given the F test is useful for making predictions. In some cases, it may be the case that the range of variation covered by the factors studied is too small, causing the effect on the response to be masked by the experimental extension. Therefore, it can be concluded that the regression is useful for a prediction if the value of MQ_R/MQ_r is at least 10 times the value of the point of distribution F , which happens for the pseudo second order model in all cases. Moreover, the MQ_{faj}/MQ_{ep} ratio demonstrates that the quadratic mean value due to the pure error was small, that is, the lack of fit of the models was greater than the error in the experiments although this is a small error.

The pseudo second order model, which best described the dye removal rate in all experiments, indicates that the reaction rate is dependent on the amount of solute adsorbed on the surface of the adsorbent and the amount adsorbed at equilibrium [43]. It is possible to observe an increase in the velocity constant of this model when the sample is impregnated and a bigger increase when the biochar is produced. This is consistent with the observed experiment, since the speed of dye removal increased. It is also noted that the intraparticle diffusion model did not obtain a good fit. This can be explained by the fact that this model takes into account only the process of intraparticle diffusion as a determinant step of kinetics, which is a slow process [51]. However, adsorption of methylene blue by the adsorbents quickly occurred, as can be seen in Figure 6, which shows the kinetic adjustments to the experimental data for milled straw (a), treated straw (b) and biochar (c). The value for the constant C of this model, which represents the diffusion layer thickness, was different than zero. This proves that the mechanism of intraparticle diffusion is not the rate-determining step and other mechanisms must act simultaneously in the mass transfer process of adsorption [44].

Figure 6 - Kinetic models fitted to the experimental data for milled straw (a), treated straw (b) and biochar (c)



Source: Authors (2019)

In Figure 6 (a and b), the milled straw reached its maximum removal capacity and was rapidly saturated, achieving the equilibrium in approximately 25 minutes. The treated straw reached this state in approximately ten minutes. This rapid adsorption and equilibrium over a short period of time demonstrates the efficiency of the adsorbent. For the biochar in Figure 6 (c), the greater adsorption of the dye occurred with a contact time of five minutes, after which the adsorption capacity decreased. This occurred due to the interference of substances in the solution released. This experiment demonstrated that the longer the contact time, the darker the solution became. The faster dye adsorption by the biochar is related to the developed porous structure, which contains pores that increase access for methylene blue inside the adsorbent.

3.7 Adsorption isotherms

The results for the adsorption isotherm adjustments for the milled straw and treated straw can be seen in Table 6. There was no satisfactory fit for the biochar test and for this reason that data is not shown here.

Table 6 - Isotherms parameters for methylene blue adsorption onto milled straw and treated straw

Milled straw			
Model	Langmuir	Freundlich	Sips
<i>Parameter</i>	$q_{max} = 33.57 \pm 1.11$ $K_L = 0.089 \pm 0.006$	$n = 2.10 \pm 0.14$ $K_F = 4.52 \pm 0.46$	$q_{max} = 28.7 \pm 0.55$ $K_S = 0.067 \pm 0.003$ $n_S = 0.743 \pm 0.027$
R^2	0.9865	0.930	0.9972
X^2	0.7563	3.879	0.169
ARE (%)	8.48	18.23	3.86
MQ_R/MQ_r	1025.05	188.59	2314.63
$F(R,r)$	4.6	4.6	3.81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	403.16	2100.48	92.56
$F(faj,ep)$	3.58	3.58	3.69
Treated straw			
Model	Langmuir	Freundlich	Sips
<i>Parameter</i>	$q_{max} = 75.134 \pm 1.69$ $K_L = 0.061 \pm 0.002$	$n = 1.70 \pm 0.08$ $K_F = 6.22 \pm 0.61$	$q_{max} = 67.19 \pm 1.97$ $K_S = 0.059 \pm 0.002$ $n_S = 0.890 \pm 0.027$
R^2	0.9967	0.9671	0.9982
X^2	0.910	9.104	0.518
ARE (%)	9.830	24.549	7.494
MQ_R/MQ_r	4853.27	470.94	4267.68
$F(R,r)$	4.49	4.49	3.68
MQ_{faj}/MQ_{ep}	378.19	3773.44	235.87
$F(faj,ep)$	3.29	3.29	3.37

Source: Authors (2019)

Table 6 shows that the isotherm model that best fit the experimental data for both milled and treated straw was the Sips model, with a correlation coefficient value closer to the unit, as well as smaller values for the parameters X^2 and ARE . It is also verified that the value of MQ_R/MQ_r is higher than the value of the test $F(R, r)$, at a confidence level of 95%, which indicates that there is no lack of adjustment and the model is significant. This model is valid for local adsorption without adsorbate-adsorbate interactions. Additionally, it is similar to the Freundlich isotherm when the equilibrium concentration (C_e) is low, while a high C_e is a monolayer adsorption and the isotherm is close to the Langmuir model [92]. The closer the value of $1/n_S$ approaches 1, the more the isotherm resembles the Langmuir. This parameter characterizes the heterogeneity of the system that can result both from the biosorbent and from the adsorbate, or even a combination of both [51].

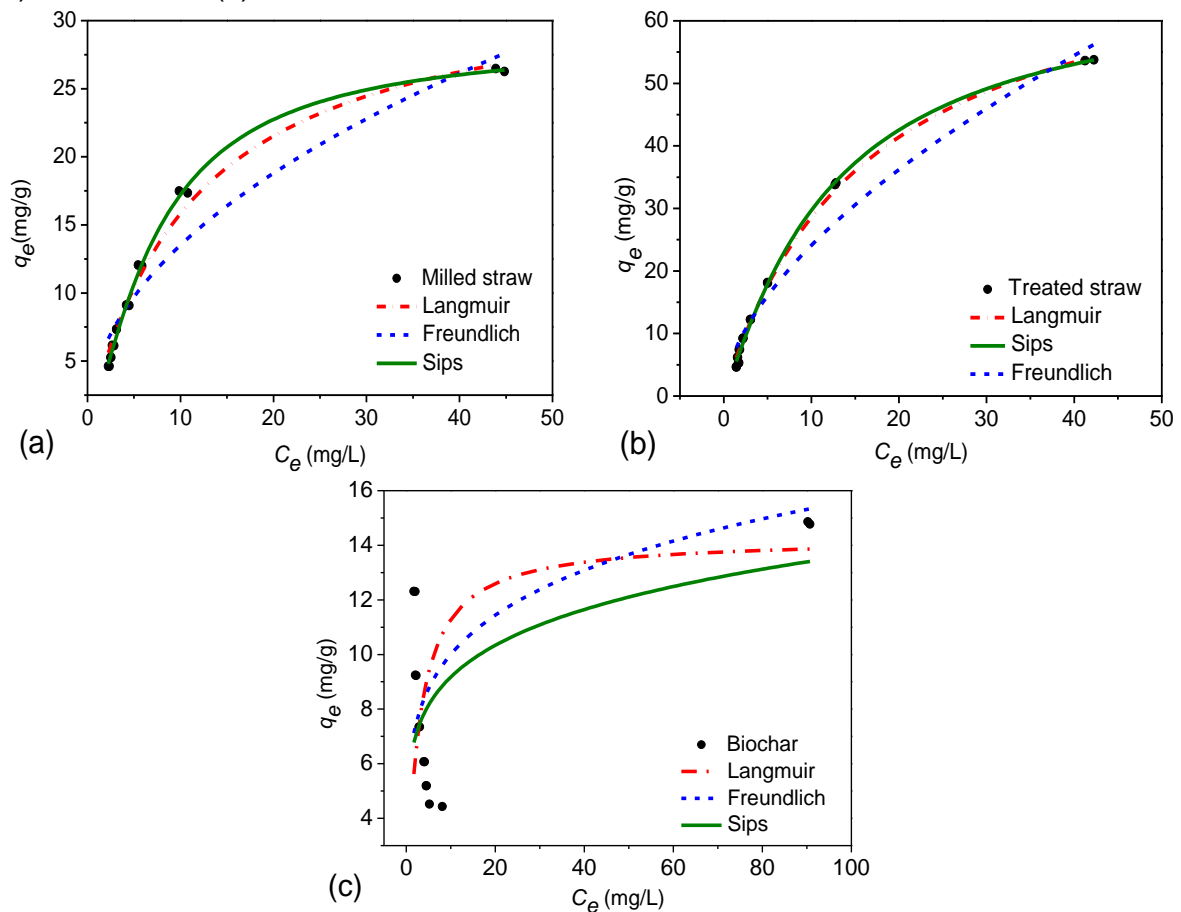
Figure 7 shows the isotherms adjusted to the experimental data for the dye adsorption by the milled straw (a), treated straw (b) and biochar (c). In Figure 7, can be observed that the curves that reference the Sips and Langmuir isotherms are similar in shape. For the milled straw and treated straw, the isotherms can be classified as type L (subgroup 1), according to the classification of Giles *et al.* [93], for isotherms solid-liquid systems. L-type isotherms - also known as normal - are generally indicative of molecules adsorbed either on the surface or vertically oriented adsorbed ions with strong intermolecular attraction [93].

The maximum adsorption capacity provided by the Sips model was 28.7 mg/g and 67.19 mg/g for the milled and treated straw, respectively. An increase in the

adsorption capacity of ryegrass straw can be noticed evident after the NaOH treatment. This increase of q_{max} , can be attributed to an increase in the specific area of the surface and additionally an increase in the volume of the pores. The presence of larger surface area and pore volume results in a higher adsorption capacity of dyes since the adsorption of these molecules is limited in narrow pores because of their large molecular structures [94,95].

When comparing the maximum adsorption capacity of methylene blue of other agricultural residues, it is apparent that the values obtained are within the range of similar studies found in the literature. The value of q_{max} obtained by Kumar and Porkodi [96] for adsorption of methylene blue with grass (*Paspalum notatum*) was 31.4 mg/g. Malik *et al.* [97], found a value of 30.33 mg/g for the maximum adsorption capacity of methylene blue with corn husk. Additional examples are shown in Table 7.

Figure 7 - Adjustments of isotherms for adsorption with milled straw (a), treated straw (b) and biochar (c)



Source: Authors (2019)

For the biochar (Figure 7.c), there was no satisfactory fitting to the isotherms. The possible cause for this fact could be related to the experimental values that have experienced interference of very light carbon particles that were suspended during the readings in the UV-Vis spectrophotometer. In addition, the biochar changed the color of the solution, despite the fact that it was efficient in removing the dye. However, there is a need for further studies to improve the biochar. In further studies, biochar could be possibly be tested with other conditions for the carbonization process, impregnation, as well as other activating agents.

Table 7 - Maximum adsorption capacities of agricultural wastes for methylene blue dye removal

Adsorbent	q_{max} (mg/g)	Reference
Tea waste	85.16	[98]
Rice husk	40.59	[99]
Neem leaf powder	8.76	[100]
Peanut hull	68.03	[7]
Grass waste	457.64	[40]
Guava leaf powder	295	[101]
Cereal chaff	20.3	[102]
Phoenix tree's leaves	80.9	[103]
Wheat Straw	60.66	[104]
Hazelnut shells	41.3	[105]
Oak sawdust	29.94	[105]
Cherry tree sawdust	39	[105]
Walnut tree sawdust	59.17	[105]
Wheat shells	16.56 – 21.50	[106]
Jute wastes	22.47	[107]

Source: Authors (2019)

4. CONCLUSION

The biochar that was produced showed a 20% yield. The particle diameter obtained for the biochar sample was lower than the value for the milled straw, the values were 0.034 and 0.548 mm, respectively. The ρ_r of the milled straw was 1522 kg/m³ and the treated straw was 1664 kg/m³. The biochar had ρ_r of 1389 kg/m³. The ρ_b increased from 148 to 178 kg/m³, which brings the milled straw in comparison with the obtained biochar and in addition, the porosity of the bed decreased from 0.9 to 0.87. As for the values of C_Z , there was a decrease from 5.9% to 1.73% when the material was treated and an increase to 13.54% for the biochar. The M_V increased from 72% of the sample to 83% of the treated sample, while the biochar yielded a M_V of 28.5%. The values for C_F were, 22%, 15% and 58% for the milled straw, treated straw and biochar, respectively.

The TGA curves showed three mass loss peaks for the milled straw sample, corresponding to the loss of moisture, hemicellulose and cellulose and, finally, the degradation of lignin and other residues occurred. The treated sample had the same mass loss, but the shoulder corresponding to hemicellulose loss was absent. Biochar presented two mass loss corresponding to the loss of moisture and the decomposition of aromatic rings of lignin. XRD analysis revealed a crystalline cellulose phase corresponding to cellulose for treated straw and milled straw. The biochar had a typical amorphous structure.

In regards to the adsorption efficiencies, it was possible to verify that all the adsorbents presented high values, reaching up to 99% efficiency in the removal of methylene blue from the solution. For the kinetic tests, the model that best fit the experimental data was the pseudo second order model in all cases. The adsorption capacity was close to 7 mg/g for all materials. For the adsorption isotherms, the model that best described the experiments was the Sips model for the adsorption with the milled straw and the treated straw. The milled straw had a q_{max} of 28.7 mg/g and the treated straw had a q_{max} of 67.19 mg/g. Both isotherms can be classified as type L. For the biochar test, none of the isotherm models presented a good fit and the need for

further studies to optimize the production was verified. From this view point, the most promising results were obtained using the treated ryegrass straw that presented the highest adsorption capacity. These results demonstrate great potential for application to the adsorption of textile dye.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to offer my gratitude to the Federal University of the Pampa (UNIPAMPA) for their postgraduate scholarships program and access to the laboratories of the chemical engineering department, and academic development scholarships. Additionally, I would like to thank the Center of Southern Electron Microscopy (CEME-SUL) of the Federal University of Rio Grande (FURG) for allowing me to utilize scanning electron microscopy analysis.

REFERENCES

- [1] L. Laasri, M.K. Elamrani, O. Cherkaoui, Removal of Two Cationic Dyes from a Textile Effluent by Filtration-Adsorption on Wood Sawdust, *Env Sci Pollut Res* 14 (2007) 237–240. <http://dx.doi.org/10.1065/espr2006.08.331>
- [2] L. Borah, M. Goswami, P. Phukan, Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste : Adsorption equilibrium , kinetics and thermodynamics study, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1018–1028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.013>
- [3] R.G. Mavinkattimath, V.S. Kodialbail, Simultaneous adsorption of Remazol brilliant blue and Disperse orange dyes on red mud and isotherms for the mixed dye system, *Environ Sci Pollut Res* 24 (2017) 18912-18925. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9278-9>.
- [4] K.B. Fontana, E.S. Chaves, J.D.S. Sanchez, E.R.L.R. Watanabe, J.M.T.A. Pietrobelli, G.G. Lenzi, Ecotoxicology and Environmental Safety Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse : Isotherm , kinetic and thermodynamic studies, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 124 (2016) 329–336. [doi:10.1016/j.ecoenv.2015.11.012](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.012).
- [5] U. Narkiewicz, W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lenzion-bielun, Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci* 398 (2013) 152–160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.021>.
- [6] A.M. Aljeboree, A.N. Alshirifi, A.F. Alkaim, Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3381–S3393. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>.
- [7] R. Gong, Y. Sun, J. Chen, H. Liu, C. Yang, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dye. Pigment.* 67 (2005) 175–181. [doi:10.1016/j.dyepig.2004.12.003](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.12.003).
- [8] Gupta V. Kumar, R. Jain, S. Varshney, Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk — An agricultural waste, *J. Hazard. Mat.* 142 (2007) 443–448. [doi:10.1016/j.jhazmat.2006.08.048](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.048).
- [9] S. Sharma, A. Hasan, N. Kumar, L. M. Pandey, Removal of methylene blue dye from aqueous solution using immobilized *Agrobacterium fabrum* biomass along with iron oxide nanoparticles as biosorbent, *Env Sci Pollut Res* 25 (2018) 21605–21615. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2280-z>
- [10] L. M. Pandey, Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate

- beads for the effective removal of methylene blue, *Applied Clay Science* 169 (2019) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.019>
- [11] M. Ghaedi, B. Sadeghian, A.A. Pebdani, R. Sahraei, A. Daneshfar, C. Duran, Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 133–141. doi:10.1016/j.cej.2012.01.111.
- [12] S. Chowdhury, S. Chakraborty, Response surface optimization of a dynamic dye adsorption process: a case study of crystal violet adsorption onto NaOH-modified rice husk, *Environ Sci Pollut Res* 20 (2013) 1698–1705. doi:10.1007/s11356-012-0989-7.
- [13] X. Xie, H. Gao, X. Luo, T. Su, Y. Zhang, Z. Qin, Polyethyleneimine modified activated carbon for adsorption of Cd (II) in aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 2213–3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103183>.
- [14] S. Wang, B. Gao, A.R. Zimmerman, Y. Li, L. Ma, W.G. Harris, K.W. Migliaccio, Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass, *Chemosphere* 134 (2015) 257–262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.062>.
- [15] H. Li, X. Dong, B. Evandro, L.M. De Oliveira, Y. Chen, L.Q. Ma, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere*. 178 (2017) 466–478. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.072.
- [16] Z. Wang, L. Han, K. Sun, J. Jin, K.S. Ro, J.A. Libra, X. Liu, Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures, *Chemosphere* 144 (2016) 285–291. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.042>.
- [17] H.I. Yang, K. Lou, A.U. Rajapaksha, Y.S. Ok, Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars, *Environ Sci Pollut Res* 25 (2018) 25638–25647. doi:10.1007/s11356-017-8551-2.
- [18] H. Nam, W. Choi, D.A. Genuino, S.C. Capareda, Development of rice straw activated carbon and its utilizations, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 5221–5229. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.045>
- [19] M.H. Park, S. Jeong, J.Y. Kim, Adsorption of NH₃-N onto rice straw-derived biochar, 7 (2019) 103039. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103039>
- [20] S. Nazari, G. Rahimi, A. Khademi, J. Nezhad, Effectiveness of native and citric acid-enriched biochar of Chickpea straw in Cd and Pb sorption in an acidic soil, *J. Environ. Chem. Eng* 7 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103064>.
- [21] X. Tan, Y. Liu, Y. Gu, S. Liu, G. Zeng, Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal, *J. Environ. Manag.* 184 (2016) 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.070>
- [22] M. Ahmedna, W.E. Marshall, R.M. Rao, Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties *Bioresour. Technol.* 71 (2000) 113–123. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00070-X.
- [23] S.E.A. Elhafez, H.A. Hamad, A.A. Zaatout, G.F. Malash, Management of agricultural waste for removal of heavy metals from aqueous solution: adsorption behaviors, adsorption mechanisms, environmental protection, and techno-economic analysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2016) 1397–1415. doi:10.1007/s11356-016-7891-7.
- [24] S. Rovani, A.G. Rodrigues, L.F. Medeiros, R. Cataluña, É.C. Lima, A.N. Fernandes, Synthesis and characterisation of activated carbon from

- agroindustrial waste — Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng* 4 (2016) 2128–2137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.030>.
- [25] O. A. Lucca-Filho, M. D. M. Porto, M. S. Maia (1999) Fungi in annual ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam.) Seeds and their effects on pasture establishment. *Brazilian Journal of Seeds* 21 (2): 142-147 (in Portuguese).
- [26] C. D. N. Nunes, A. Mittelmann (2009) Diseases of the Azevém. Embrapa: Pelotas - RS (in Portuguese).
- [27] R. S. Fontaneli, H. P. Santos, R. S. Fontaneli (2012) Forage for Agricultural-Livestock-Forest Integration in the South-Brazilian Region. EMBRAPA, Brasilia (in Portuguese).
- [28] R. A. Flores (2006) Evaluation and selection of annual ryegrass (*Lolium multiflorum* L.). Dissertation, Federal University of Rio Grande do Sul (in Portuguese).
- [29] M. Saadia, O. Nazha, A. Abdlemjid, B. Ahmed, C. M'hamed, Preparation and Characterization of Activated Carbon from Residues of Oregano, *J. Surface Sci. Technol.*, 28 (3-4) (2012) 91-100.
- [30] T. Mi, L. Chen, S. Xin, X. Yu, Activated Carbon from the Chinese Herbal Medicine Waste by H_3PO_4 Activation, *Journal of Nanomaterials* (2015), Article ID 910467, 9 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/910467>.
- [31] M. A. Lillo-Ródenas, J. P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, Linares-Solano Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 80 (2007) 166-174. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.014>.
- [32] AOAC (1997) - Official Methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Ed. Washington, D.C.
- [33] American Society for Testing and Materials (2015). ASTM E1755: Standard Test Method for Ash in Biomass. West Conshohocken.
- [34] American Society for Testing and Materials (2013). ASTM-D1762: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken.
- [35] American Society for Testing and Materials (2013). ASTM E872: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohocken.
- [36] M. Franz, H. A. Arafat, N. G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon* 38 (2000) 1807–1819. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00012-9).
- [37] S.M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, Y. H. Taufiq-Yap, D. Krishnaiah, V.V. Tay, Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater, *Journal of King Saud University – Science* 27 (2015) 318–330. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksus.2015.01.002>
- [38] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, Conrad C M, Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer, *Textile Res, J.* (1958) 786–794.
- [39] A. E. Ofomaja, Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. *Chemical Engineering Journal*, 126 (2007) 35–43.
- [40] B. H. Hameed, Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 233–238.
- [41] S. de Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustainable Materials and Technologies* 9 (2016) 10–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat>.

- 2016.06.002.
- [42] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [43] Y. Ho, G. McKay, Pseudo second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [44] W. J. Weber, J. C. Morris (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng.* 89: 31 – 60.
- [45] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [46] H. Freundlich, Over the adsorption in solution. *Z. Physic. Chem. A* 57 (1906) 358–471.
- [47] R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface, 490 (1948). [doi:10.1063/1.1746922](https://doi.org/10.1063/1.1746922).
- [48] J. C. P. Vaghetti, E. C. Lima, B. Royer, B. M. Cunha, N. F. Cardoso, J. L. Brasil, S. L. P. Dias, Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.039>.
- [49] P. B. Ribeiro, V. O. Freitas, K. Machry, A. R. C. Muniz, G. S. da Rosa, Evaluation of the potential of coal fly ash produced by gasification as hexavalent chromium adsorbent, *Environ Sci Pollut Res* (2018) 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3852-7>.
- [50] P. Kumar, M. S. Chauhan, Adsorption of chromium (VI) from the synthetic aqueous solution using chemically modified dried water hyacinth roots. *J. of Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103218. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103218>.
- [51] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 616–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.
- [52] A. L. Cazetta, A. M. M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita, M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117– 125.
- [53] G. V. Brião, L. Jahn, E. L. Foletto, G. L. Dotto, Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. *Journal of Colloid and Interface Science* 508 (2017) 313–322.
- [54] A. B. Pérez-Marín, V. M. Zapata, J. F. Ortuño, M. Aguilar, J. Sáez, L M Ioréns, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mat.* B139 (2007) 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>.
- [55] B. Barros Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns (2001) How to do experiments - Research and Development in Science and industry. Campinas: Publisher of Unicamp (in Portuguese).
- [59] A.K. Bledzki, J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, 24 (1999) 221–274. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5).
- [60] S. Mani, L.G. Tabil, S. Sokhansanj, Evaluation of compaction equations applied to four biomass species, *Canadian Biosystems Eng.* 46 (2004) 55–61.
- [61] P.S. Lam, S. Sokhansanj, X. Bi, C.J. Lim, T. Jayashankar, G. Rezaie, L.J. Naimi, Effect of Particle Size and Shape on Physical Properties of Biomass Grinds,

- 0300 (2008) 1–16. DOI: 10.13031/2013.24879.
- [62] A. A. El-Hendawy, B. S. Girgis, E. Smith, M. M. Louis, Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H₃PO₄. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 180-184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.06.002>.
- [63] Y. H. Rao, Characterization and defluoridation studies of active carbons derived from bio materials of *Typha angustata* *Lagenaria siceraria* and *Acacia farnesiana* plants as adsorbents. Thesis, Acharya Nagarjuna University, (2013) 276p.
- [64] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials *Carbon*, 42 (2004) 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>.
- [65] N.M. Haimour, S. Emeish, Utilization of Date Stones for Production of Activated Carbon using Phosphoric Acid, *Waste Manag.* 26 (2006) 651–660. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.08.004>.
- [66] D. Vamvuka, E. Kakaras, Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 570–581. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.013>.
- [67] P.T. Williams, A.R. Reed, High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste, 71 (2004) 971–986. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.007>.
- [68] V.C. Almeida, L. Cazetta, I.P.A.F. Souza, K.C. Bedin, A.C. Martins, T.L. Silva, Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂ -activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.), *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 4401–4407. doi:10.1016/j.jiec.2014.02.007.
- [69] Z. Wang, Y. Gou, K. Yu, H. Xu, Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk. *Carbon*, 41 (2003) 1645–1687. Doi: 10.1016/S0008-6223(03)00084-8.
- [70] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dye. Pigment.* 75 (2007) 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.039>.
- [71] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilib.* 317 (2012) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026>.
- [72] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*. 3.ed. London: Chapman & Hall, (1991) 256p.
- [73] D. H. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, apendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* 31 (4) (1972) 577–638. <https://doi.org/10.1351/pac197231040577>.
- [74] P. G. Paula, R. J. Rodríguez, L. P. R. Duarte, V. S. Candido, S. N. Monteiro, Formulation and characterization of composites with vegetal fibers and formulation and characterization of polypropylene composites alkali treated bagasse fiber. *Materials Science Forum* 775-776 (2014) 319-324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.319>.
- [75] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* 86 (2007) 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- [76] J. D. Megiatto Jr., W. Hoareau, C. Gardrat, E. Frollini, A. Castellán, Sisal Fibers: Surface Chemical Modification Using Reagent Obtained from a Renewable

- Source; Characterization of Hemicellulose and Lignin as Model Study. *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 8576–8584. <https://doi.org/10.1021/jf071682d>.
- [77] D. O. Castro, A. Ruvolo-Filho, E. Frollini, Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. *Polymer Testing* 31 (2012) 880–888. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.05.011>
- [78] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, N. R. Bose, The Mechanical Properties of Vinylester Resin Matrix Composites Reinforced With Alkali-Treated Jute Fibres. *Composites Part A* 32 (2001) 119-127. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00101-9).
- [79] A. K. Mohanty, M. A. Khan, G. Hinrichsen, Influence of Chemical Surface Modification on the Properties of Biodegradable Jute Fabrics-Polyester Amide Composites, *Composites Part A* 31 (2000) 143-150. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00057-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00057-3).
- [80] A. Paul, K. Joseph, S. Thomas, Effect of Surface Treatment on the Electrical properties of the Eletrical Properties of Low-Density Polyethylene Composites Reinforced with Short Sisal Fibers. *Composite Sci. Technol.* 57 (1997) 67-79. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00109-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00109-1).
- [81] J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti, Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose, *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 933–942. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00211-1).
- [82] R.S. Rohella, N. Sahoo, S.C. Paul, S. Choudhury, V. Chakravorty, Thermal studies on isolated and purified lignin, *Thermochim. Acta* 287 (1996) 131–138. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(96\)02983-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(96)02983-8)
- [83] J. J. M. Orfão, F. J. A. Antunes, J. L. Figueiredo, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. *Fuel* 78 (1999) 349-358. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00156-2).
- [84] N. Rahnema, H. L. Foo, U. K. Shah, A. Ariff, Effect of Alkali Pretreatment of Rice Straw on Cellulase and Xylanase Production by Local *Trichoderma harzianum* SNRS3 under Solid State Fermentation. *BioRes.* 8 (2) (2013) 2881-2896.
- [85] A. Alemdar, M. Sain, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls, *Biores. Technol.* 99 (2008) 1664–1671. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>.
- [86] P. Bansal, M. Hall, M.J. Realff, J.H. Lee, A.S. Bommarius, Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose : A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates, *Biores. Technol* 101 (2010) 4461–4471. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.068>.
- [87] Y. Ma, Comparison of Activated Carbons Prepared from Wheat Straw via ZnCl₂ and KOH Activation. *Waste Biomass Valori.*, 8 (3) (2017) 549–559. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9640-z>.
- [88] R. E. Franklin, Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. Roy. Soc. A.* 209 (1951) 196-218. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>.
- [89] Y. Sun, P.A. Webley, Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 883–892. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.031>.
- [90] W. Chen, F. He, S. Zhang, H. Xv, Z. Xv, Development of porosity and surface chemistry of textile waste jute-based activated carbon by physical activation, *Environ Sci Pollut Res* 25(10) (2018) 9840-9848. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1335-5>.

- [91] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 271–294. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9).
- [92] N.T.R.N. Kumara, N. Hamdan, M.I. Petra, K.U. Tennakoon, P. Ekanayake, Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) Pulp onto TiO₂ Nanoparticles, *J. Chem.* 2014 (2014) 1-6. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/468975>.
- [93] D.S. C. H. Giles, T. H. Macewan, S. N. Nakhwa, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 846 (1960). doi: 10.1039/jr9600003973.
- [94] M. Valix, W.H. Cheung, McKay G Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir* 22 (10) (2006) 4574–82. <https://doi.org/10.1021/la051711j>.
- [95] A. Gil, F. C. C. Assis, Albeniz S, Korili S A Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chem. Eng. J.*, 168 (3) (2011) 1032–40. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.078>.
- [96] K.V. Kumar, K. Porkodi, Mass transfer , kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 214–226. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.010>.
- [97] D. S. Malik, C. K. Jain, A. K. Yadav, R. Kothari, V. V. Pathak, Removal of methylene blue dye in aqueous solution by agricultural waste. *Int. Res. J. Eng. Technol.* 3 (2016) 864-878.
- [98] T. Uddin, A. Islam, S. Mahmud, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.131>.
- [99] K.V. Kumar, V. Vadivelan, Equilibrium , kinetics , mechanism , and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>.
- [100] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dye Pig.* 65 (2005) 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.016>.
- [101] V. Ponnusami, S. Vikram, S.N. Srivastava, Guava (*Psidium guajava*) leaf powder : Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 276–286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.107>.
- [102] R. Han, Y. Wang, P. Han, J. Shi, J. Yang, Y. Lu, Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 550–557. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.029>.
- [103] R. Han, W. Zou, W. Yu, S. Cheng, Y. Wang, J. Shi, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree ' s leaves, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.107>.
- [104] Y. Wu, L. Zhang, C. Gao, J. Ma, X. Ma, R. Han, Adsorption of Copper Ions and Methylene Blue in a Single and Binary System on Wheat Straw, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 3229–3234. <https://doi.org/10.1021/je900220q>.
- [105] F. Ferrero, Dye removal by low cost adsorbents : Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.072>.

- [106] Y. Bulut, H. Ayd, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*. 194 (2006) 259–267.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>.
- [107] S. Banerjee, M.G. Dastidar, Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics, 96 (2005) 1919–1928.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.039>.

4.2 Artigo 2

Artigo publicado na Revista da Jornada da Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega URCAMP.



Revista da Jornada da
Pós-Graduação e
Pesquisa - Congrega

ISSN: 2526-4397 1982-2960



PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM PARA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL

ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM THE RYEGRASS STRAW FOR TEXTILE DYE ADSORPTION

Elenara Oliveira da Silva¹
Taís Douglas Andrade²
Emanuelle Burato de Araujo³
Ricardo Zottis⁴
André Ricardo Felkl de Almeida⁵

Resumo: O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para o tratamento de efluentes industriais, como os do setor têxtil que apresentam grandes quantidades de corantes. Porém, ele pode apresentar um elevado custo e há uma busca constante por materiais alternativos que possam ser utilizados como precursores para sua produção. Sendo assim, este trabalho objetivou a produção de carvão ativado a partir da palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.), um resíduo agrícola muito comum no Rio Grande do Sul, para o tratamento de efluente com corante. O carvão ativado foi produzido por meio de ativação química com NaOH e pirólise em atmosfera inerte na temperatura de 420°C. O carvão foi caracterizado fisicamente e realizou-se o estudo de cinética e isotermas para a adsorção com o corante azul de metileno. Foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula e os modelos de isotermas de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. O carvão produzido apresentou uma área superficial de 29,9 m²/g. Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem apresentaram bons ajustes. A capacidade máxima de adsorção foi obtida com o modelo de Sips, apresentando um valor de 25,73 mg/g. Obteve-se uma eficiência de remoção do corante de até 99%.

-
- 1 Pós-graduanda em Engenharia, Universidade Federal do Pampa.
 - 2 Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 3 Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 4 Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 5 Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.

Palavras-chave: Adsorvente; Ativação química; Azul de metileno.

*Abstract: Activated carbon widely used in industry effluents treatment, such as in the textile sector that have a large quantity of dyes. However, it can have a high cost e there is a constant search for alternative materials that can be used as precursors to the activated carbon production. Therefore, this article aims the production of activated carbon from the ryegrass straw (*Lolium multiflorum* Lam.), an agricultural residue very common in the Rio Grande do Sul state, for the treatment of a dyed effluent. The activated carbon was produced by chemical activation with NaOH e pyrolysis in inert atmosphere e was realized the study of adsorption kinects and isotherms with methylene blue dye. The pseudo first-order, pseudo second-order e intraparticle diffusion kinects models and the Freundlich, Redlich-Peterson and Sips isotherms models were adjusted. The produced activated carbon shown a surface area of 29.9 m²/g. Both the pseudo first-order and pseudo second-order kinects models had the better adjustment with the experiment. The maximum adsorption capacity was obtained with the Sips isotherm model, with a value of 25.75 mg/g. The efficiency in the removal of the dye was high as 99%.*

Keywords: Adsorbent; Blue methylene; Chemical activation.

1 INTRODUÇÃO

Os carvões ativados são materiais carbonáceos que possuem ampla aplicação em processos industriais. São utilizados principalmente como adsorventes para remoção de compostos orgânicos e espécies tóxicas de efluentes (CORAPCIOGLU; HUANG, 1987; MANGUEIRA, 2014).

A adsorção merece destaque como um dos procedimentos mais eficientes na remoção dos corantes sintéticos de efluentes têxteis. Estes corantes necessitam de um tratamento adequado, visto que apresentam uma estrutura molecular aromática complexa e são prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano (CARDOSO, 2010; PAVAN *et al.*, 2007).

A adsorção consiste na transferência do soluto de um fluido para uma superfície sólida. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de adsorvente. A aplicação de carvões ativados nesse processo se justifica devido a sua grande porosidade, alta área superficial e grupos superficiais funcionais com uma grande afinidade para muitos adsorvatos, além de sua capacidade de reter moléculas de diferentes tamanhos, sem modificar a composição química das substâncias com as quais entra em contato (AVELAR *et al.*, 2010; RUTHVEN, 1984).

A produção de novos carvões a partir de diferentes matérias-primas, visa minimizar a relação custo/benefício. Assim, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter os adsorventes de matéria-prima de baixo custo originada, sobretudo, de resíduos agrícolas e rejeitos industriais com pouca ou nenhuma aplicação (ROCHA, 2006; SUÁREZ-GARCÍA *et al.*, 2002).

Dentre esses resíduos agrícolas, tem-se a palha de azevém, que é amplamente produzido no Rio grande do Sul. O azevém anual (*Lolium multiflorum* L.) é uma gramínea forrageira de clima temperado, utilizada mundialmente em pastagens anuais ou como componente de pastagens perenes (FONTANELI *et al.*, 2012; LUCCA-FILHO

et al., 1999). Do ponto de vista da produção de sementes para a comercialização, após a colheita do azevém, uma grande quantidade de matéria seca (palha) é deixada no campo e não possui um valor comercial.

Em vista disso, o presente trabalho busca aproveitar um resíduo agrícola, a palha de azevém, para a produção de carvão ativado, caracterização e aplicação como adsorvente de efluente têxtil.

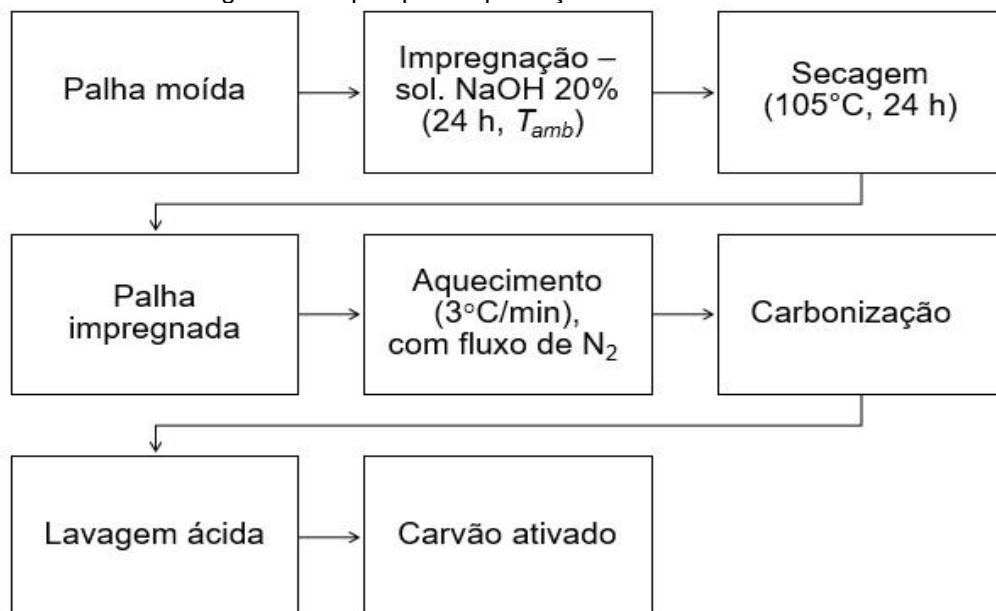
2 METODOLOGIA

2.1 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A palha de azevém utilizada como matéria-prima precursora para a produção do carvão ativado foi obtida na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA/Pecuária Sul, localizada em Bagé. O material foi previamente moído em moinho de facas.

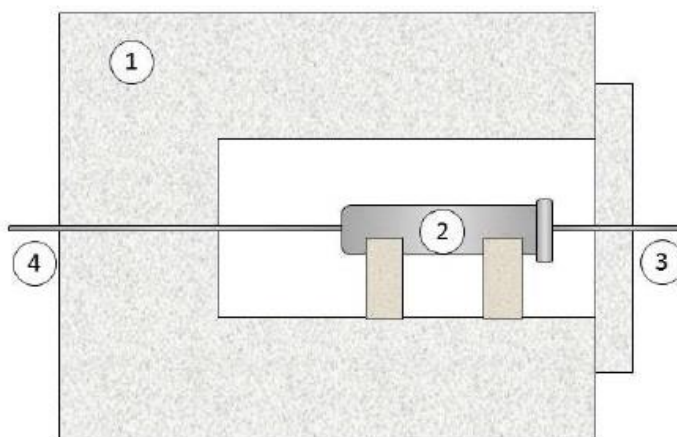
O carvão foi produzido por meio de ativação química, utilizando-se como agente ativante uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 20% m/v). A palha moída foi impregnada com a solução de NaOH numa proporção 3:1 NaOH/precursor, em massa. Este material ficou em repouso por 24 h e, posteriormente, foi seco em estufa a 105°C por 24 h. Na Figura 1 é apresentado o fluxograma com as etapas de produção do carvão ativado. Após a secagem, o material foi macerado e inserido no reator para a realização da carbonização a 420°C em atmosfera inerte de nitrogênio. Em seguida, o carvão foi neutralizado com uma solução ácida de HCl. O reator utilizado tem a capacidade de 481 cm³ e é acoplado a um forno mufla, como ilustrado pela Figura 2.

Figura 1: Etapas para a produção do carvão ativado



Fonte: Autores, 2018

Figura 2: Equipamento utilizado, onde (1) forno mufla; (2) reator tubular em aço inox; (3) entrada de N₂; (4) saída dos gases de pirólise



Fonte: Autores, 2018

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O carvão produzido foi caracterizado quanto ao diâmetro de partícula (d_p), massa específica real (ρ_r) e *bulk* (ρ_b), porosidade do leito de partículas (ϵ), análise imediata com os teores de umidade (U_{bu}), cinzas (C_Z), material volátil (M_V) e carbono fixo (C_F), análise térmica (TGA) e área superficial específica (S) e morfologia.

O d_p foi obtido por análise com Granulômetro (CILAS, 1190 L). Os valores de ρ_r foram obtidos por meio de picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200e, Quantachrome Instruments). O gás inerte utilizado foi o hélio (pureza 6.0) a uma pressão de 17,5 psig. Já, os valores de ρ_b foram obtidos por ensaio de proveta. A ϵ foi calculada a partir da relação entre ρ_r e ρ_b .

A análise imediata foi realizada de acordo com as normas da *Association of Official Analytical Chemists - AOAC* (1997), e da *American Society for Testing and Materials ASTM D1762 - 84*. A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA - 50), em atmosfera de nitrogênio gasoso a 50 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min com um aquecimento até 600°C.

A área superficial específica foi obtida pelo método de Brunauer - Emmet - Teller (BET) com analisador de área superficial (modelo NOVA 4200e, Quantachrome Instruments). Este método utiliza a adsorção física de N₂ (gasoso) em diversas pressões a temperatura de 77 K. A amostra foi desgaseificada a 100°C por 14 h.

Foram obtidas imagens em microscópio estéreo (MOTIC K SERIES) para visualização da morfologia.

2.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Foram utilizadas 8 amostras em duplicata para todos os ensaios e soluções com o corante têxtil azul de metileno. Para a cinética de adsorção utilizou-se 0,5 g do carvão em 25 mL de solução na concentração de 150 mg/L. As amostras foram colocadas em mesa agitadora em diferentes tempos de contato (0, 2, 5, 10, 30, 45, 60, 75 e 90 min) a 150 rpm. Posteriormente, foram centrifugadas por 20 min a 3000 rpm e medidas as absorvâncias em espectrofotômetro UV-Vis a 660 nm. A concentração remanescente do corante em solução foi calculada a partir da curva de

calibração, obtida previamente.

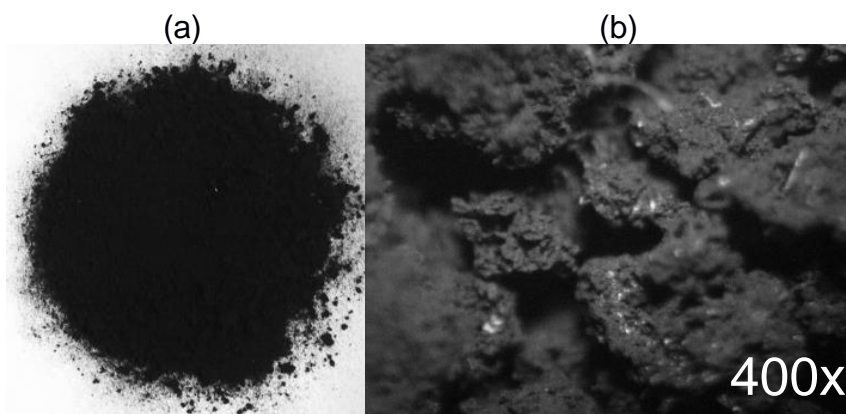
Para o ensaio de isotermas foram utilizadas diferentes concentrações de solução do azul de metileno (50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 e 500 mg/L). Foram pesados 0,5 g do carvão e colocadas em Erlenmeyer com 25 mL de solução. As amostras foram colocadas em mesa agitadora por 2 h a 150 rpm e repetiu-se o procedimento anterior. As eficiências de adsorção foram obtidas a partir do ensaio realizado para as isotermas.

A partir dos resultados foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. Já para as isotermas ajustou-se os modelos de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Para análise do melhor ajuste observou-se os valores do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P_p), chi-quadrado (X^2) e a variância dos modelos pela tabela de ANOVA. Na análise de ANOVA, MQ_R/MQ_r é a razão entre a média quadrática devido a regressão e a média quadrática devido aos resíduos, MQ_{faj}/MQ_{ep} é a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro. Já $F(R, r)$ e $F(faj, ep)$ são valores obtidos pelo teste F com graus de liberdade para a regressão e resíduos e para a falta de ajuste e erro puro. Os valores obtidos para este teste corresponderam a um nível de confiança de 95%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O carvão ativado obtido a partir da palha de azevém pode ser visualizado na Figura 3 moído (a) e com aumento de 400x (b) em microscópio óptico.

Figura 3: Carvão ativado moído (a) e com aumento de 400x (b)



Fonte: Autores, 2018

O carvão apresentou um rendimento de 20,02%, valores estes próximos aos encontrados por outros autores para materiais fibrosos. Hsing e Paula (2011) obtiveram um rendimento entre 25 e 30% para o carvão ativado produzido a partir de vários tipos de bambu, utilizando como agente ativante o NaOH. Já El - Hendawy *et al.* (2009), obtiveram rendimentos entre 20 e 27% para carvão ativado produzido partir de hastes de algodão.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados para a caracterização do carvão.

Tabela 1: Caracterização do carvão ativado

Parâmetro	Valores
d_p (μm)	33
ρ_r (kg/m^3)	$1690,5 \pm 2,2$
ρ_{bulk} (kg/m^3)	$218,44 \pm 6,8$
ε	0,8708
U_{bu} (%)	$2,049 \pm 0,18$
C_Z (%)	$33,6 \pm 1,16$
M_V (%)	$17,17 \pm 0,27$
C_F (%)	$48,15 \pm 0,11$
S (m^2/g)	29,93

Fonte: Autores, 2018

Observando a Tabela 1, nota-se que o carvão produzido apresentou um diâmetro de partícula de 33 μm , atendendo ao critério para carvões ativados, no qual são desejadas partículas menores do que 44 μm (SANTOS *et al.*, 2018). O valor obtido para a massa específica real foi de 1690 kg/m^3 , sendo este coerente para carvões ativados. Rocha (2006), por exemplo, obteve valores de massa específica entre 1000 e 1700 kg/m^3 para carvões ativados produzidos a partir de resíduos agrícolas. Em relação ao teor de umidade é desejável o máximo de 10% (SANTOS *et al.*, 2018), o que se verifica no carvão produzido, com um valor de aproximadamente 2%.

Os valores obtidos para os teores de carbono fixo, voláteis e cinzas foram de 48%, 17% e 33%, valores estes que estão diretamente relacionados às condições de processo. Quanto maior for a temperatura utilizada na pirólise maiores serão os teores de cinzas e de carbono fixo (consequentemente maior massa específica) e menor o teor de matéria volátil. A utilização de temperaturas mais elevadas no processo proporciona uma maior expansão dos gases e sua expulsão do interior do carvão. Isto vem a fornecer um menor teor de voláteis e um maior teor de carbono fixo no produto final (CLAUDINO, 2003).

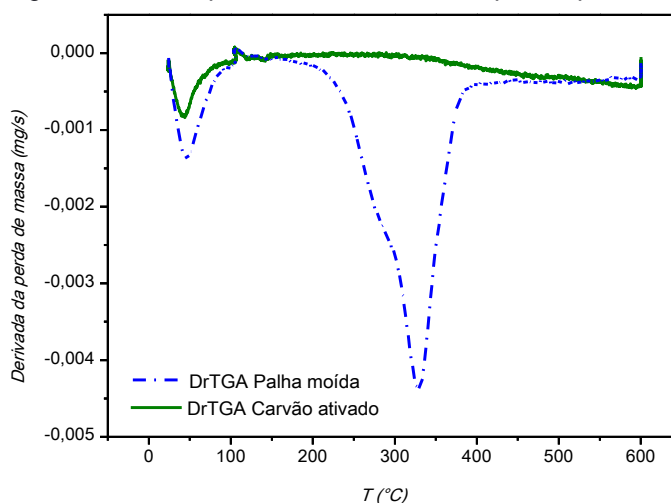
A área superficial específica do carvão ativado foi de 29,93 m^2/g , com um valor para o coeficiente de correlação do ajuste de 0,9990. O valor de S é muito importante, pois quanto maior for a área de superfície de um sólido poroso, maior será o número de sítios disponíveis para adsorção, portanto maior será a capacidade de adsorção (ALMEIDA *et al.*, 2014).

Na Figura 4 são apresentadas as derivadas das curvas termogravimétricas para o carvão ativado e para a palha moída.

A partir da Figura 4 observa-se os picos para a perda de massa das amostras do carvão ativado produzido e do material precursor (palha). O primeiro pico que ocorre até a temperatura de 100°C, para os dois materiais, está relacionado com a perda de água. A palha moída apresentou um pico maior, visto que possui um teor de umidade de 6,3%, enquanto que o carvão possui cerca de 2%.

O segundo evento de perda de massa para a palha moída, um ombro em aproximadamente 280°C, pode ser atribuído à degradação da hemicelulose, seguida da celulose (325°C). Ocorre também a degradação da lignina e outros resíduos. Segundo os estudos de Yang *et al.* (2007), para a decomposição de materiais lignocelulósicos as faixas de temperaturas entre 220 e 315°C correspondem à degradação da hemicelulose, entre 315 e 400°C de celulose e a degradação da lignina em uma ampla faixa, entre 100 e 900°C.

Figura 4: DrTGA para o carvão ativado e para a palha moída



Fonte: Autores, 2018

Para o carvão ativado observou-se uma perda de massa menor, conseqüentemente, picos menores de degradação, restando aproximadamente 80% do material inicial, enquanto que para a palha este valor foi de 20%. O segundo pico do carvão ativado pode ser atribuído à decomposição dos anéis aromáticos da lignina (ROHELLA *et al.*, 1996). Segundo Órfão *et al.* (1999), a lignina é a principal responsável pela formação do carvão na pirólise de materiais lignocelulósicos. Ainda, nota-se a ausência do pico da hemicelulose e celulose para o carvão. Isto indica que tais compostos foram volatilizados durante a carbonização do material, sendo confirmado pela literatura, já que a celulose é a principal responsável por gerar produtos voláteis (CAMINO *et al.*, 2001).

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos ajustes dos modelos cinéticos de adsorção para o experimento com o carvão ativado. Na qual, k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e k_{dif} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) são as constantes de velocidade dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente. A constante C (mg g^{-1}) está relacionada a resistência à difusão e q_t e q_e (mg g^{-1}) expressam a quantidade de corante adsorvido em certo instante de tempo e no equilíbrio.

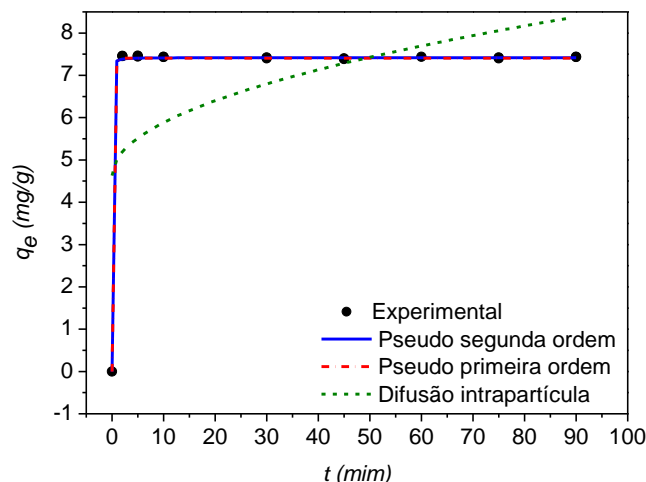
Tabela 2: Parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos

Modelos	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem	Difusão intrapartícula
Parâmetro	$q_e = 7,40$ $k_1 = 4,88$	$q_e = 7,41$ $k_2 = 14,38$	$C = 4,63$ $K_{dif} = 0,39$
R^2	0,9998	0,9998	0,297
χ^2	0,0009	0,0012	4,314
P_p (%)	0,322	0,334	12,43
MQ_R/MQ_r	101913	80448	6,7
$F(R,r)$	4,49	4,49	4,49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	21,3	27,2	101052
$F(faj,ep)$	3,29	3,29	3,29

Fonte: Autores, 2018

Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, já que os coeficientes de correlação (R^2) foram elevados para ambos. Da mesma forma, os valores de qui-quadrado (X^2) e erro relativo (P_p) foram baixos, visto que quanto menores forem estes valores melhor é o ajuste, indicando a concordância entre o experimento e os modelos. Ambos os modelos apresentaram valores para a capacidade de adsorção muito similares à experimental que foi de 7,41 mg/g. Comparando ambos, o modelo de pseudo primeira ordem ajustou-se ligeiramente melhor aos dados experimentais, por apresentar os menores valores de X^2 e P_p . Este modelo baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e parte do princípio de que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (CARVALHO, 2010). Para o modelo de pseudo primeira ordem a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos apresentou valor maior que o valor do teste F com 95% de confiança, indicando que o modelo apresentou regressão significativa. Ainda, o valor da razão entre a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro indicam que o erro na realização dos experimentos foi muito pequeno. O modelo de difusão intrapartícula não apresentou ajuste satisfatório. Isto deve-se ao fato de que este modelo considera como etapa determinante da velocidade de adsorção, a difusão no interior dos poros do material, caracterizado normalmente como um processo lento. No presente estudo a adsorção ocorreu de maneira muito rápida e eficiente, como pode ser observado na Figura 5, com um alcance do equilíbrio em 2 minutos.

Figura 5: Curvas dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais



Fonte: Autores, 2018

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas. Na qual, $K_F [(mg/g) (mg/L)^{-1/n}]$ é a constante de Freundlich, n é o fator de heterogeneidade de Freundlich, $q_{max} (mg/g)$ é a capacidade máxima de adsorção, $K_S [(mg/L)^{-1/n}]$ a constante de Sips, n_s o coeficiente de heterogeneidade de Sips, $K_{RP} (L/g)$ e $\alpha (mg/L)$ são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson e β é o coeficiente de heterogeneidade.

Tabela 3: Valores obtidos para os ajustes dos modelos de isotermas

Modelo	Freundlich	Sips	Redlich - Peterson
Parâmetros	$n = 4,13$ $k_F = 6,41$	$q_{max} = 25,73$ $K_S = 0,303$ $n_s = 2,11$	$K_{rp} = 23,48$ $\alpha = 2,77$ $\beta = 0,823$
R^2	0,946	0,964	0,967
X^2	1,86	1,34	1,21
P_p (%)	17,49	13,26	11,72
MQ_R/MQ_r	248,1	174,6	193,81
$F(R,r)$	4,6	3,81	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	116,94	93,31	2,46
$F(faj,ep)$	3,58	3,69	3,69

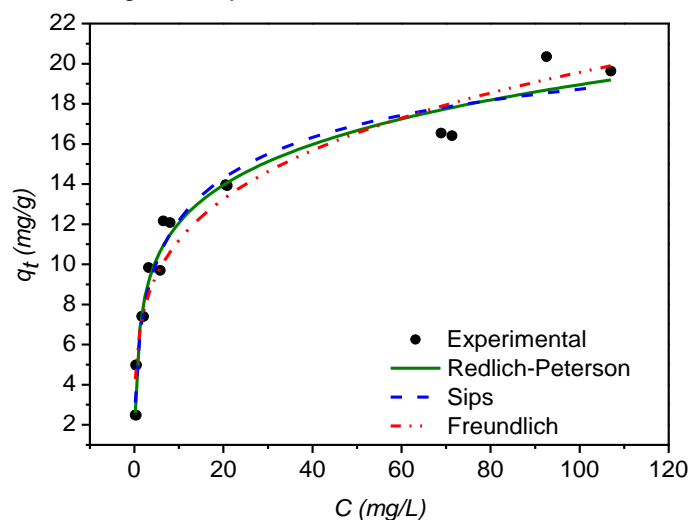
Fonte: Autores, 2018

Observa-se por meio da Tabela 2 que os modelos de Sips e Redlich-Peterson apresentaram valores próximos para os parâmetros estatísticos de coeficiente de correlação (R^2), qui-quadrado (X^2) e erro médio relativo (P_p). Os valores de MQ_R/MQ_r foram maiores do que o valor do teste $F(R,r)$, indicando que a regressão é estatisticamente significativa e o modelo apresenta bom ajuste. Já o modelo de Freundlich não apresentou ajuste satisfatório a partir da análise dos parâmetros estatísticos.

A capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Sips foi de 25,73 mg de corante por g de carvão. O ajuste desse modelo permite inferir que a adsorção acontece em monocamada em uma superfície com distribuição energética heterogênea dos sítios ativos (SALES *et al.*, 2015). Este modelo é válido para a adsorção localizada sem interações adsorvato-adsorvato e o parâmetro $1/n_s$ caracteriza a heterogeneidade do sistema, que pode resultar tanto do biossorvente quando do adsorvato, ou ainda uma combinação de ambos (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Na Figura 6 podem ser observadas as curvas correspondentes aos ajustes dos modelos de Redlich-Peterson, Sips e Freundlich.

Figura 6: Ajustes dos modelos de isotermas



Fonte: Autores, 2018

A partir da Figura 6 pode-se observar o comportamento da isoterma como do tipo de Langmuir (L), de acordo com a classificação de isotermas para sistemas sólido-líquido, de Giles *et al.* (1960). Essas isotermas tendem a curvar para baixo, em vista da diminuição da disponibilidade de sítios ativos. Elas são o tipo mais comum e a adsorção é realizada em camadas. Pode-se observar também o aumento na capacidade de adsorção mesmo em pequenas concentrações de adsorvato, apresentando uma isoterma convexa que são caracterizadas como favoráveis.

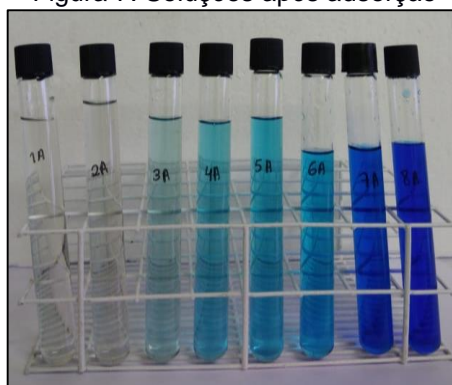
Na Tabela 4 são mostradas as eficiências de remoção do corante azul de metileno, de acordo com a concentração inicial utilizada e na Figura 7 as soluções após o processo de adsorção.

Tabela 4: Eficiências de adsorção

Conc. inicial (mg/L)	Eficiência (%)
50	99,36
100	99,61
150	98,76
200	97,76
250	97,09
300	93,11
400	82,47
500	80,04

Fonte: Autores, 2018

Figura 7: Soluções após adsorção



Fonte: Autores, 2018

É possível observar uma elevada remoção do corante presente em solução, sendo superior a 99% para a menor concentração e 80% para a maior concentração inicial da solução. Isto visualiza-se na Figura 7, onde as soluções que apresentaram eficiência maior do que 99% ficaram praticamente transparentes.

4. CONCLUSÕES

O carvão produzido apresentou valores para a caracterização similares à literatura, destacando-se um valor de ρ_r de 1690 kg/m³ e área superficial específica de 29,9 m²/g.

Para os ensaios de cinética os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem apresentaram bons ajustes, com valores de q_e próximo ao

experimental (7,41 mg/g). Para as isotermas, o modelo de Sips demonstrou um q_{max} de 25,7 mg/g. A isoterma obtida apresentou um aspecto similar ao tipo L, segundo a classificação de isotermas para sistemas sólido-líquido. As eficiências de remoção do corante variaram entre 99% e 80% para as concentrações testadas.

Agradecimentos

À Unipampa pelas bolsas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e do Programa de Desenvolvimento Acadêmico e aos laboratórios e técnicos da Engenharia Química.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA V C, PEZOTI JR O, CAZETTA A L, SOUZA I P A F, BEDIN K C, MARTINS A C, SILVA T L. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L). **Journal of Ind and Eng Chem** 20: 4401–4407, 2014.

American Society for Testing and Materials. ASTM-D1762: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken, 2013.

AVELAR, F. F.; BIANCHI, M.L.; GONÇALVES, M.; MOTA, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4639–4645, 2010.

CAMINO, G.; SCHEIRS, J.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 933-942, 2001.

CARDOSO, NATALI FARIAS. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2010.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP. 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 2003.

CORAPCIOGLU, M. O.; HUANG, C. P. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. **Water Resources Res.** V. 21, n. 9, pp. 1031-1044, 1987.

EL-HENDAWY A A, GIRGIS B S, SMITH E, LOUIS M M. Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H₃PO₄. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 86: 180-184, 2009.

FEBRIANTO J, KOSASIH A N, SUNARSO J, JU Y, INDRASWATI N, ISMADJI S Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials** 162 (2–3): 616–645, 2009.

FONTANELI, R. S.; SANTOS, H. P.; FONTANELI, R. S. **Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária-Floresta na Região sul-brasileira**. 2ª ed. Brasília: EMBRAPA, 2012.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

HSING T Y, PAULA N F. Produção e caracterização de carvão ativado de quatro espécies de bambu. **Ciência e Tecnologia FATEC** - JB 3, 2011.

LUCCA-FILHO, O. A.; PORTO, M. D. M.; MAIA, M. S. Fungos em sementes de azevém-anual (*Lolium multiflorum* Lam.) e seus efeitos no estabelecimento da pastagem. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 21, n. 2, p.142-147, 1999.

MANGUEIRA, ERIVONE SOEDJA VERIATO. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (*cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, PB. 2014.

Official Methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists - AOAC. Ed. Washington, D.C, 1997

ORFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, p. 349-358, 1999.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A. C.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. **Dyes and Pigments**. V. 72, n. 2, p. 256–266, 2007.

ROCHA, WELCA DUARTE DA. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, MG. 2006.

ROHELLA, R.S; SAHOO, N.; PAUL, S. C.; CHOUDHURY, S.; CHAKRAVORTTY, V. Thermal studies on isolated and purified lignina. **Thermochimica Acta**, v. 287, p. 131-138, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption process**. New York: Wiley, 1984.

SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. **Rev. Virtual Quim.**, v. 7 (4), p. 1174-1188, 2015.

SANTOS, F. A.; FRANKENBERG, C. L.C.; PIRES, M. J. R. Materiais bioissorventes e seus requisitos de Conformidades para tratamento de efluentes industriais. **Anais do 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, 2018.

SUÁREZ-GARCÍA, F; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Pyrolysis of apple pulp: chemical Activation with phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.63 p. 283–301, 2002.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

4.3 Artigo 3

Artigo publicado na Revista da Jornada da Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega URCAMP.



Revista da Jornada da
Pós-Graduação e
Pesquisa - Congrega
ISSN: 2526-4397 1982-2960
urcamp

UTILIZAÇÃO DA PALHA DE AZEVÉM MOÍDA, TRATADA COM NaOH e H₃PO₄ COMO BIOMASSA ADSORVENTE

UTILIZATION OF RYEGRASS STRAW MILLED, TREATED WITH NaOH AND H₃PO₄ AS ADSORBENT BIOMASS

Elenara Oliveira da Silva¹
Taís Douglas Andrade²
Emanuelle Burato de Araujo³
Vicente Debortoli dos Santos⁴
Ricardo Zottis⁵
André Ricardo Felkl de Almeida⁶

Resumo: As indústrias têxteis são responsáveis pela geração de grande quantidade de efluentes com elevado percentual de corantes. Estes necessitam um tratamento efetivo antes de seu descarte no meio ambiente e um dos métodos mais utilizados é a adsorção. Portanto, o presente trabalho objetivou o estudo da adsorção do corante azul de metileno, por resíduos da palha de azevém moída, tratada com NaOH (20% m/v) e tratada com H₃PO₄ (40% m/m). Realizou-se a caracterização física e físico-química dos adsorventes. Os ensaios de adsorção consistiram na mistura dos adsorventes com uma solução de azul de metileno. As amostras foram agitadas, centrifugadas e, posteriormente, realizou-se as leituras de absorbância em espectrofotômetro UV- Vis. A partir dos resultados foram realizados ajustes dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Para a palha moída obteve-se o melhor ajuste com o modelo de Sips ($q_{max} = 28,7$ mg/g), para a palha tratada com

-
- 1 Pós-graduanda em Engenharia, Universidade Federal do Pampa.
 - 2 Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 3 Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 4 Pós-graduando em Engenharia, Universidade Federal do Pampa.
 - 5 Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 6 Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.

NaOH e com H_3PO_4 o modelo de Langmuir com q_{max} de 70,9 e 151 mg/g, respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção; Azevém; Azul de metileno.

Abstract: The textile industries are responsible for huge amounts of high percental dyed effluents. Those effluents needed an effective treatment before its disposal in the environment the adsorption is the most used method to do so. Therefore, this article aims the study of methylene blue adsorption from ryegrass straw milled, treated with NaOH (20% m/v) e H_3PO_4 (40% m/v). The physical and physical-chemical characterization were done for all the adsorbents. The adsorptions essays were done by mixing the adsorbents with a methylene blue solution. The samples were agitated, centrifugated, and after, the conduced the reading of the absorbance in an UV-vis spectrophotometer. From the results the Langmuir, Freundlich and Sips isotherms were adjusted. The Sips was the one with the better adjustment ($q_{m\acute{a}x} = 28.7$ mg/g), for the milled straw. The Langmuir isotherm model is the one with the better adjustment with the ryegrass treated with NaOH and H_3PO_4 with $q_{m\acute{a}x}$ of 70.9 and 151 mg/g, respectively.

Keywords: Adsorption; Methylene blue; Ryegrass

1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis são responsáveis por utilizar grande quantidade de corantes e pigmentos para colorir seus produtos. Estima-se que atualmente são produzidas entre 7×10^5 e 1×10^6 toneladas de corantes artificiais no mundo. No entanto, uma grande parcela destes não é fixada no processamento e são descartados nos efluentes industriais (GUPTA, 2008).

Sendo assim, é necessário um tratamento adequado desses efluentes para o descarte no meio ambiente, pois são altamente tóxicos à natureza e aos seres humanos. A remoção destes corantes de efluentes é importante, pois estes reduzem a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética (DOTTO *et al.*, 2011).

Para o tratamento dos efluentes têxteis utiliza-se o processo de adsorção, como um método efetivo, econômico e de baixo custo. Esta operação consiste em um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente (MASEL, 1996).

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que este pode acumular em sua superfície. Uma maneira comum de descrever essa eficiência do material utilizado é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução. Essa expressão é denominada de isoterma de adsorção, que descreve o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução contendo o adsorvato (LETTERMAN, 1999; OSCIK; COOPER, 1982).

Existem muitas pesquisas na busca de adsorventes alternativos, de baixo custo, de alta capacidade de adsorção e disponibilidade (ROCHA, 2006; SUÁREZ-GARCÍA *et al.*, 2002). Um resíduo agrícola que pode ser utilizado é a palha de azevém, que é

muito cultivada no Rio Grande do Sul com produção de 2 a 6 toneladas de matéria seca por hectare (FONTANELI *et al.*, 2012), sendo que os resíduos da colheita não possuem valor comercial.

Em vista disso, este trabalho objetiva realizar a adsorção do corante azul de metileno, a partir da palha de azevém (*Lolium multiflorum* L.), moída e tratada com NaOH e H₃PO₄.

2. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho, utilizou-se como matéria-prima a palha de azevém (*Lolium multiflorum* L.), obtida na EMBRAPA/Pecuária Sul, localizada na cidade de Bagé/RS e moída em moinho de facas.

2.1. IMPREGNAÇÃO DO MATERIAL

Para o processo de impregnação da palha com NaOH, fez-se uso de uma solução de hidróxido de sódio 20% m/v, com uma razão de NaOH/precursor 3:1 em massa. Já para a impregnação com ácido fosfórico (H₃PO₄) utilizou-se uma solução 40% m/m, com razão de 1:1 (m/m) H₃PO₄/precursor. As amostras ficaram em repouso à temperatura ambiente por 24 h e, posteriormente foram secas em estufa a 105°C por 24 h. Em seguida foram neutralizadas com soluções ácidas ou básicas e novamente passaram pelo processo de secagem.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Foi realizada a caracterização física e físico-química dos adsorventes, por meio da determinação da massa específica real (ρ_r) e *bulk* (ρ_b), porosidade do leito de partículas (ϵ), diâmetro de partícula (d_p), teor de umidade (U_{bu}), análise imediata (em base seca) do teor cinzas (C_Z), voláteis (M_V), carbono fixo (C_F) e análise termogravimétrica (TGA). Os valores de ρ_r foram obtidos por meio de picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200 e, Quantachrome Instruments), utilizando hélio (pureza 6.0) como gás inerte. Já os valores de ρ_b foram obtidos por ensaio de proveta. A ϵ foi calculada a partir da relação entre ρ_r e ρ_b , enquanto que o d_p foi obtido por peneiramento. Os valores do U_{bu} , C_Z , M_V e C_F foram calculados de acordo com as normas da *Association of Official Analytical Chemists* - AOAC (1997), e da *American Society for Testing and Materials* - ASTM - E1755 e ASTM - E872. A TGA foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA - 50) em atmosfera de nitrogênio gasoso a 50 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e com um aquecimento até 600°C.

2.5 ENSAIOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a utilização da palha moída, fez-se necessário uma lavagem prévia, pois esta, em contato com água, liberava uma coloração amarelada. Para todos os ensaios utilizaram-se 8 amostras em duplicata e solução de azul de metileno como corante têxtil.

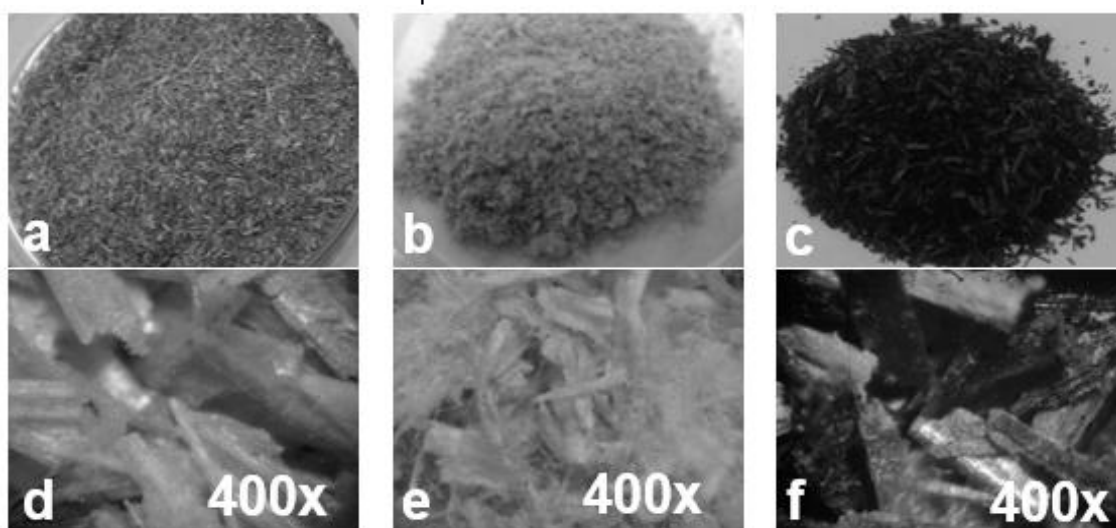
Para a palha moída, fez-se uso de 50 mL de solução de azul de metileno (150 mg/L) com as massas de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 e 1,6 g. As amostras foram colocadas em mesa agitadora por 2 h a 150 rpm, centrifugadas por 20 min a 3000 rpm e medidas as absorvâncias em espectrofotômetro UV-Vis a 660 nm. Para os ensaios com a palha tratada com NaOH (PT NaOH) o tempo de agitação foi de 1 h. As etapas subsequentes foram idênticas as descritas para a amostra moída. Já nos ensaios de isotermas de adsorção para a palha tratada com H₃PO₄ (PT H₃PO₄) foram utilizados 25 mL da solução de azul de metileno nas concentrações de 25, 35, 50, 60, 80, 100, 125 e 150 mg/L e 0,1 g de adsorvente. As amostras foram agitadas durante 2 horas a 150 rpm. Posteriormente, foram centrifugadas e realizou-se a leitura das absorvâncias.

A partir dos dados dos experimentos ajustaram-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Para avaliar a qualidade dos ajustes fez-se uso da tabela de ANOVA, bem como os parâmetros estatísticos de erro médio relativo (P_p), qui-quadrado (X^2) e coeficiente de correlação (R^2).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 são apresentadas a palha moída (a), PT NaOH (b), PT H₃PO₄ (c) e a microscopia com aumento de 400x da palha moída (d), PT NaOH (e) e PT H₃PO₄ (f). Nesta figura, observa-se a diferença na estrutura dos materiais utilizados como adsorventes. A palha de azevém é um material fibroso e o tratamento com NaOH provoca uma mudança na estrutura do material, visto que ocorre a degradação de alguns componentes, como é o caso da hemicelulose e lignina. Isto fica evidente analisando-se as Figuras 1.d e 1.e. Já nas Figuras 1.c e 1.f nota-se a mudança na coloração da amostra.

Figura 1: Materiais adsorventes - palha moída (a), PT NaOH (b) e PT H₃PO₄ (c) e observados por microscópio estéreo com aumento de 400x



Fonte: Autores, 2018

Na Tabela 1 são apresentados os resultados para a caracterização física e físico-química dos adsorventes.

Tabela 1: Resultados da caracterização da palha de azevém moída, tratada com NaOH e H₃PO₄

Parâmetro	Palha moída	PT NaOH	PT H ₃ PO ₄
d_p (mm)	0,548	0,365	0,517
ρ_r (kg/m ³)	1522,8 ± 5,8	1664,2 ± 4,2	1542,4 ± 8
ρ_{bulk} (kg/m ³)	148,5 ± 3,8	119,1 ± 4	129,6 ± 1,2
ϵ	0,90	0,92	0,91
U_{bu} (%)	6,28 ± 0,18	7,77 ± 0,13	4,7 ± 0,05
Cinzas (%)	5,90 ± 0,57	1,73 ± 0,23	12,99 ± 0,19
Voláteis (%)	72,67 ± 0,47	82,96 ± 0,94	62,89 ± 0,38
Carbono fixo (%)	22,07 ± 0,86	15,49 ± 0,48	24,11 ± 0,09

Fonte: Autores, 2018

Na Tabela 1 pode-se observar que o diâmetro de partícula da palha moída e PT H₃PO₄ foram muito próximos, enquanto que para a PT NaOH diminuiu. Isto pôde ser visualizado na Figura 1, onde nota-se uma maior degradação na estrutura do material devido ao NaOH, bem como a alteração no tamanho das partículas. Observa-se também, que o ρ_r da amostra moída e PT H₃PO₄ foram próximos e para a PT NaOH ocorreu um aumento, já que esta apresentou uma estrutura mais porosa e a massa específica real é a relação entre massa e volume (sem considerar os poros).

O valor de ρ_b da palha moída está próximo ao reportado na literatura para alguns resíduos agrícolas. Gassan e Bledzki (1999) obtiveram valores de massa específica de 1500 kg/m³ para fibras de linho e sisal e entre 1500 e 1600 kg/m³ para fibras de algodão. Ainda, Mani *et al.* (2004), obtiveram valores de massa específica real de 1322 kg/m³ e *bulk* de 121 kg/m³ para a palha de trigo com diâmetro de partícula de 0,28 mm. A porosidade do leito de partículas apresentou um valor elevado, em torno de 0,90 para todos os materiais. Este valor é próximo ao encontrado por Lam *et al.* (2008), para a palha de trigo (0,91).

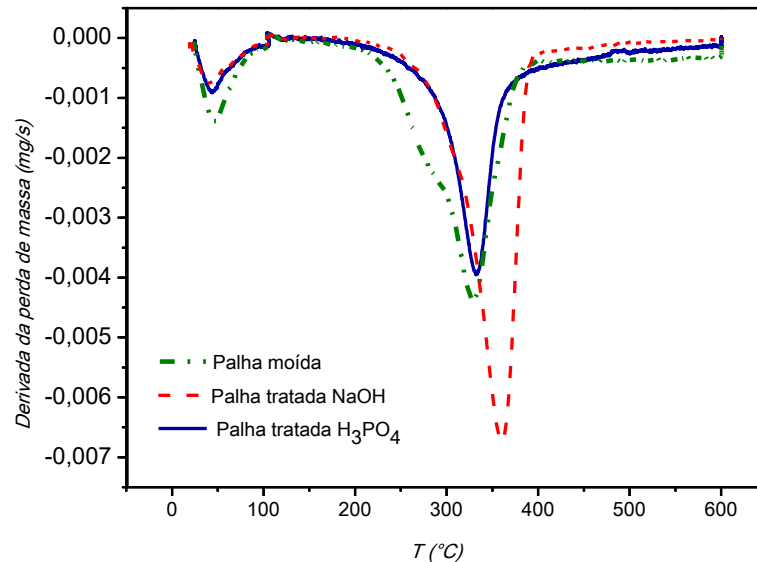
Observa-se que a umidade da palha de azevém moída obtida foi de 6,28%. Este valor está próximo aos apresentados por Mani *et al.* (2004) para outras biomassas. Em relação aos valores para a análise imediata, estes foram próximos aos encontrados na literatura para resíduos vegetais. Vamvuka e Kakaras (2011), analisando resíduos florestais encontraram valores de 20% de carbono fixo e 79,8% de material volátil e para resíduos da produção de algodão valores de 20,6% de carbono fixo, 72,8% de matéria volátil e 6,6% de cinzas.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas das derivadas de perda de massa para a palha moída, tratada com NaOH e com H₃PO₄.

A partir da Figura 2 nota-se que todos os materiais apresentaram 2 picos principais de perda de massa, sendo o primeiro deles relacionado à perda de umidade da amostra, ocorrendo em temperaturas de até 100°C. A palha moída apresentou o maior pico em torno de 330°C, que pode ser atribuído a degradação da celulose, bem como lignina e outros resíduos. Há também um ombro em aproximadamente 280°C, o que sugere a decomposição das hemiceluloses. Este pico não é observado nas demais amostras provavelmente devido a remoção da hemicelulose pelo tratamento realizado. Segundo Gassan e Bledzki (1999), o tratamento alcalino de fibras lignocelulósicas provoca uma remoção parcial da lignina e exerce maior efeito sobre a hemicelulose. O pico de maior perda de massa para a PT NaOH ocorre em torno de 355°C. O comportamento da curva mostrou-se similar ao encontrado por Paoli *et al.*

(2010), com fibras de buriti tratadas com NaOH 20% (m/v), sendo esta a mesma concentração utilizada neste trabalho.

Figura 2: DrTGA para a palha moída, tratada com NaOH e H₃PO₄



Fonte: Autores, 2018

De acordo com Yang *et al.* (2007), a decomposição térmica de materiais lignocelulósicos apresenta picos de perda de massa para a hemicelulose (220 a 315°C), para a celulose (315 a 400°C) e para a lignina (100 e 900°C). Estas faixas de temperatura estão de acordo com os picos observados para as amostras moída e tratadas.

Para a PT H₃PO₄, o maior pico de perda de massa, entre 250 e 400°C, está relacionado, além da decomposição da celulose, à decomposição da lignina e do ácido fosfórico. Segundo a literatura a pirólise da lignina atinge um máximo no intervalo entre 300 e 370°C, o que está de acordo com o obtido neste trabalho. Na presença do H₃PO₄, a lignina reage através da clivagem das ligações aril-éter, formação de grupos cetona, condensação e desidratação. No processo de pirólise da lignina na presença de H₃PO₄ há também a evolução de CO e CO₂ como produtos voláteis a partir de temperaturas baixas (100°C) (MONTANÉ *et al.*, 2005; ROSAS *et al.*, 2009).

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção com a palha moída. Na qual, $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção, K_L (L/mg) é a constante de Langmuir, K_F [(mg/g) (mg/L)^{-1/n}] a constante de Freundlich, n é o fator de heterogeneidade de Freundlich, K_S [(mg/L)^{-1/n}] a constante de Sips e n_s o coeficiente de heterogeneidade de Sips. MQ_R/MQ_r é a razão entre a média quadrática devido a regressão e a média quadrática devido aos resíduos, MQ_{faj}/MQ_{ep} é a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro. $F(R, r)$ e $F(faj, ep)$ são valores obtidos pelo teste F com graus de liberdade para a regressão e resíduos e para a falta de ajuste e erro puro. Os valores obtidos para este teste corresponderam a um nível de confiança de 95%.

Tabela 2: Ajustes das isotermas aos dados experimentais da palha moída

Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips
Parâmetros	$q_{max} = 33,57$ $K_L = 0,089$	$n = 2,10$ $k_F = 4,52$	$q_{max} = 28,7$ $K_S = 0,067$ $n_S = 0,743$
R^2	0,9865	0,9308	0,997
X^2	0,7563	3,87	0,169
P_p (%)	8,48	18,23	3,86
MQ_R/MQ_r	1025,05	188,59	2314,63
$F(R,r)$	4,6	4,6	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	403, 16	2100,49	92,56
$F(faj,ep)$	3,58	3,58	3,69

Fonte: Autores, 2018

Por meio da Tabela 2 observa-se que o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips, com maior valor de coeficiente de correlação, bem como os menores valores para os parâmetros X^2 e P_p . Nota-se também que o valor de MQ_R/MQ_r é muito maior que o valor do teste $F(R,r)$ indicando que não há falta de ajuste e o modelo é significativo.

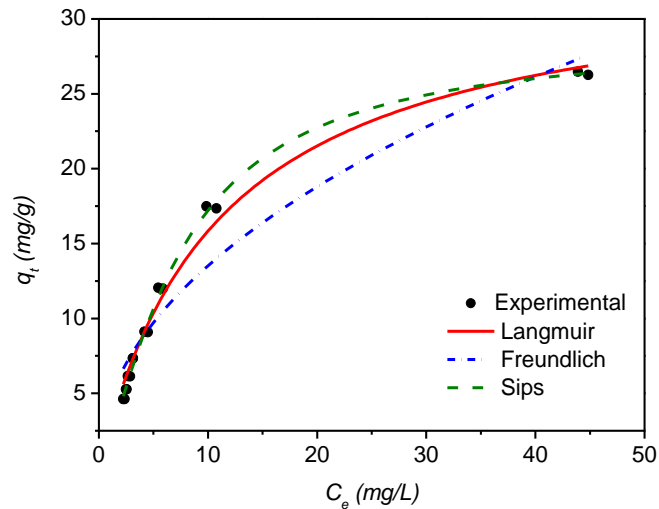
Segundo o modelo de Sips, a capacidade máxima de adsorção do corante pela palha moída é de 28,7 mg de corante por g de adsorvente, valor este próximo ao encontrado por Kumar e Porkodi (2007) para a adsorção de azul de metileno com grama forquilha (*Paspalum notatum*) que foi de 31,4 mg/g. Silva e Oliveira (2012) encontraram um valor de 31,79 mg/g para a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno com bagaço de cana.

O modelo de Sips é válido para a adsorção localizada sem interações adsorvato-adsorvato. Ele apresenta-se similar à isoterma de Freundlich quando a concentração no equilíbrio (C_e) é baixa, enquanto que uma alta C_e prevê uma adsorção em monocamada e a isoterma se aproxima à de Langmuir (KUMARA *et al.*, 2014). Quanto mais o valor de $1/n_s$ se aproximar de 1, mais a isoterma se assemelha à de Langmuir. Este parâmetro caracteriza a heterogeneidade do sistema e esta pode resultar tanto do biossorvente quando do adsorvato, ou ainda uma combinação de ambos (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Na Figura 3 observa-se que as curvas referentes às isotermas de Sips e Langmuir apresentam formato similar. Nesta figura são mostrados os ajustes das isotermas aos dados experimentais para a adsorção do azul de metileno pela palha moída.

A isoterma obtida pode ser classificada como do tipo L (subgrupo 2), de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960). Segundo estes autores, as isotermas do tipo Langmuir geralmente são indicativas de que as moléculas são adsorvidas na superfície ou, às vezes, de íons adsorvidos orientados verticalmente com atração intermolecular forte.

Na Tabela 3 são apresentados os valores referentes aos ajustes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a adsorção de azul de metileno pela PT NaOH. Os termos K_{RP} (L/g) e α (mg/L) são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson e β é o coeficiente de heterogeneidade.

Figura 3: Ajustes das isotermas aos dados experimentais para a palha moída



Fonte: Autores, 2018

Tabela 3: Ajustes das isotermas da palha de azevém tratada com NaOH

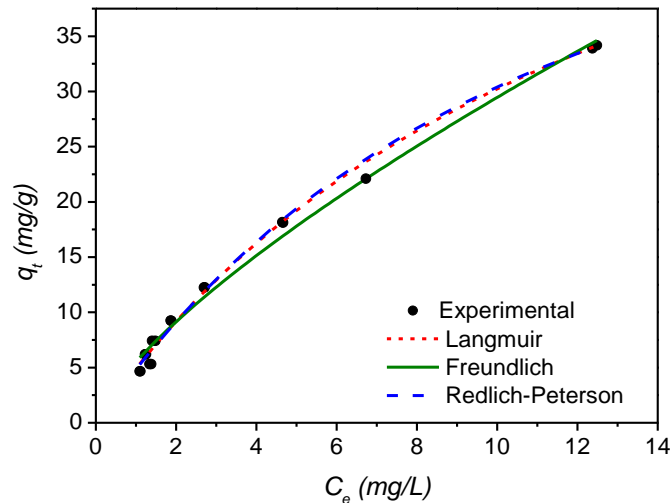
Modelo	Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
Parâmetros	$q_{max} = 70,96$ $K_L = 0,074$ $R_L = 0,08$	$n = 1,37$ $k_F = 5,52$	$K_{rp} = 5,08$ $\alpha = 0,051$ $\beta = 1,11$
R^2	0,9960	0,9895	0,9959
X^2	0,409	1,019	0,432
P_p (%)	7,40	10,72	7,44
MQ_R/MQ_r	3328,53	1328,02	1575,9
$F(R,r)$	4,6	4,6	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	192,35	479,85	226,2
$F(faj,ep)$	3,58	3,58	3,69

Fonte: Autores, 2018

A partir da análise dos parâmetros estatísticos da Tabela 3, nota-se que o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Langmuir, com menores valores de X^2 , P_p e maior valor de R^2 . A constante K_L deste modelo está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Quanto maior for este valor mais eficiente é o adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O valor de R_L deste modelo indica que o processo de adsorção é favorável, já que está entre 0 e 1 (FOO; HAMEED, 2010).

O valor de q_{max} obtido foi de 70,96 mg/g, demonstrando um aumento na capacidade de adsorção da palha, devido ao tratamento com NaOH. Tal fato pode ser atribuído a um aumento na área específica da superfície e um aumento no volume dos poros. A presença de áreas de superfície e volume de poros mais amplos resultam em uma maior capacidade de adsorção de corantes, visto que a adsorção de moléculas destes é limitada em poros mais estreitos devido a suas grandes estruturas moleculares (SILVA; OLIVEIRA, 2012). Ainda, pela Figura 4, na qual são apresentadas as curvas dos ajustes, pode-se classificar a isoterma como do tipo Langmuir (subgrupo 1) de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960), e é observado um aumento constante na capacidade de adsorção.

Figura 4: Ajustes dos modelos de isotermas para a PT NaOH



Fonte: Autores, 2018

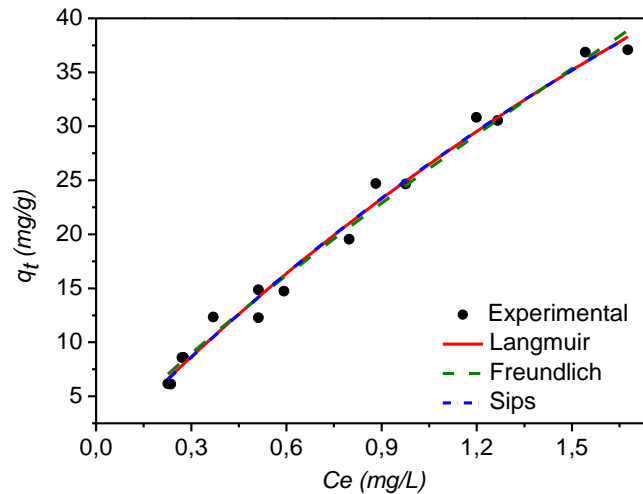
Na Tabela 4 são apresentados os resultados de ajuste para a PT H₃PO₄.

Tabela 4: Ajustes das isotermas da palha de azevém tratada com H₃PO₄

Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips
Parâmetros	$q_{max}=151,08$ $K_L=0,202$	$n=1,17$ $k_F=25,02$	$q_{max}=137,42$ $K_S=0,227$ $n_S=0,981$
R^2	0,989	0,986	0,989
χ^2	1,48	1,64	1,59
P_p (%)	6,68	6,7	6,66
MQ_R/MQ_r	1346	990	625,97
$F(R,r)$	4,6	4,6	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	1,40	1,56	1,68
$F(faj,ep)$	3,58	3,58	3,69

Fonte: Autores, 2018

Por meio da Tabela 4 observa-se que o modelo com melhor ajuste foi Langmuir, com melhores parâmetros estatísticos. Este modelo forneceu um q_{max} de 151,08 mg/g, com um aumento significativo em relação à palha moída e tratada com NaOH. Os ajustes de isotermas são mostrados na Figura 5, onde pode-se classificar como do tipo L (subgrupo 1) de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960).

Figura 5: Ajustes dos modelos de isotermas para a PT H₃PO₄

Fonte: Autores, 2018

A comparação entre todos os adsorventes testados demonstra que o tratamento químico é eficiente para o aumento na capacidade de adsorção dos materiais, visto que fornece uma mudança na estrutura superficial do material, como já observado. Os valores de q_{max} podem ser considerados bons para ambas as amostras PT NaOH e PT H₃PO₄, mesmo com o tratamento ácido demonstrando ser mais promissor.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a caracterização dos materiais ficaram de acordo com a literatura. Para os ensaios de isotermas de adsorção com a palha moída observa-se que o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips, com q_{max} de adsorção do corante de 28,7 mg/g. Já para a palha tratada com NaOH, nota-se que o melhor ajuste foi o de Langmuir, com q_{max} de 70,7 mg/g. Para a palha tratada com ácido o melhor ajuste foi o de Langmuir, com q_{max} de 151 mg/g. Estes valores demonstram o aumento na capacidade de retirada do corante da solução quando se realiza um tratamento químico.

Agradecimentos

À Unipampa pelas bolsas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e do Programa de Desenvolvimento Acadêmico e aos laboratórios e técnicos da Engenharia Química.

REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials. **ASTM E872: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**. West Conshohocken, 2013.

American Society for Testing and Materials. **ASTM E1755: Standard Test Method for Ash in Biomass**. West Conshohocken, 2015.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra

ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, Vol. 34, No. 7, p. 1193-1199, 2011.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FONTANELI, R. S.; SANTOS, H. P.; FONTANELI, R. S. **Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária-Floresta na Região sul-brasileira**. 2ª ed. Brasília: EMBRAPA, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GASSAN J, BLEDZKI A K (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science** 24: 221-274.

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

KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 214–226, 2007.

KUMARA N T R N, HAMDAN N, PETRA M I, TENNAKOON K U, EKANAYAKE P. Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) Pulp onto TiO₂ Nanoparticles. **Journal of Chemistry** p 1-6, 2014.

LAM P S, SOKHANSANJ S, BI X, LIM C J, JAYASHANKAR T, REZAI E G, NAIMI L J, WOMAC A R. Effect of particle size and shape on physical properties of biomass grinds. In: **ASABE Annual International Meeting**. Providence, Rhode Island, 2008.

LETTERMAN R. D., **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**, 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v.1, 1999.

MANI S, TABIL L G, SOKHANSANJ S. Evaluation of compaction equations applied to four biomass species. **Canadian Biosystems engineering** 46: 3.55- 3.61, 2004.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996, 804 p.

MONTANÉ, D.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; FIERRO, V. Activated carbons from lignin: kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, p. 1–12, 2005.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. DE L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Ceará: UFC, 2014.

PAOLI, M. A. de; SANTOS, R. da S.; SOUZA, A. A. de; SOUZA, C. M. L. de. Cardanol–formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: Preparation and characterization. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1123–1129, 2010.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, MG. 2006.

ROSAS, J. M.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. **Fuel**, v. 88, p. 19–26, 2009.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8. n. 9, 2012.

SUÁREZ-GARCÍA, F; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Pyrolysis of apple pulp: chemical Activation with phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.63 p. 283–301, 2002.

Official Methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Ed. Washington, D.C. 1997.

VAMVUKA D, KAKARAS E. Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. **Fuel Processing Technology** 92 (3): 570–581, 2011.

YANG H, YAN R, CHEN H, LEE D H, ZHENG C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel** 86: 1781-1788, 2007.

4.4 Artigo 4

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO PELA PALHA DE AZEVÉM TRATADA COM H₃PO₄ E POR CARVÃO ATIVADO

METHYLENE BLUE ADSORPTION BY H₃PO₄-TREATED RYEGRASS STRAW AND ACTIVATED CARBON

Elenara Oliveira da Silva^a, Emanuelle Burato de Araujo^b, Taís Douglas Andrade^c, Ricardo Zottis^d, André Ricardo Felkl de Almeida^e

RESUMO

Este trabalho objetivou a utilização do resíduo agrícola da palha de azevém tratada com ácido fosfórico e como precursor para a produção de carvão ativado, visando suas aplicações para adsorção do corante azul de metileno. A palha de azevém foi tratada quimicamente com solução de H₃PO₄ 40% e 70%. Os carvões ativados foram produzidos a partir da pirólise do material precursor a 500°C em atmosfera inerte de N₂. Foi realizada a caracterização física e físico-química dos adsorventes e experimentos de cinética e isoterma de adsorção. Os resultados da termogravimetria (TGA) e difratometria de raios - X (DRX) demonstraram que o tratamento ácido da palha provocou a degradação da hemicelulose e celulose. Os carvões produzidos apresentaram área superficial específica de 14,5 m²/g e 68,2 m²/g. Os melhores resultados para a adsorção do corante azul de metileno foram obtidos pelas palhas de azevém tratadas com ácido 40% e 70%, que apresentaram capacidade máxima de adsorção de 80,7 mg/g e 70,2 mg/g, respectivamente. Isso demonstra um bom potencial para sua aplicação na remoção deste corante de efluentes líquidos.

Palavras-chave: Palha de azevém. Carvão ativado. Cinética. Isotherma. Corante têxtil.

ABSTRACT

This study aimed to use the agricultural residue of ryegrass straw treated with phosphoric acid and activated carbon produced with the impregnated straw, focusing in application for methylene blue dye adsorption. The ryegrass straw was chemically

^aAluna do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa (PPEng – UNIPAMPA). E-mail: elenara.silva@gmail.com

^bAluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa. E-mail: emanuellaraujob@gmail.com

^cAluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa. E-mail: taisandrade0912@gmail.com

^dTécnico de laboratório - Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa. E-mail: ricardozottis.eq@gmail.com

^eOrientador e professor do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa. E-mail: andre.felkl.almeida@gmail.com

treated with 40% and 70% H₃PO₄ solution. Activated carbons were produced by pyrolysis of the precursor material at 500°C under an inert N₂ atmosphere. The adsorbents were physical and physicochemical characterized. Kinetic experiments and adsorption isotherms were also performed. TGA and XRD results showed that the acid treatment of straw caused the degradation of hemicellulose and cellulose. The carbons produced had a specific surface area of 14.5 m²/g and 68.2 m²/g. The best results for the methylene blue dye adsorption were obtained by the 40% and 70% acid treated ryegrass straws, with maximum adsorption capacities of 80.7 mg/g and 70.2 mg/g, respectively. It demonstrates a great potential for the application in the removal of dyes from liquid effluents.

Keywords: Ryegrass straw. Activated carbon. Adsorption kinetics. Adsorption isotherms. Methylene blue.

1 INTRODUÇÃO

O azevém anual (*Lolium multiflorum* L.) é uma gramínea forrageira de clima temperado, utilizada mundialmente em pastagens anuais ou como componente de pastagens perenes. Na região sul do Brasil, essa forrageira é amplamente produzida, tendo em vista sua boa adaptação ao clima. A produção de sementes para a comercialização proporciona uma grande geração de resíduos após a colheita. A palha gerada como resíduo não possui aplicabilidade comercial e estima-se que podem ser produzidas de 5 a 8 toneladas de matéria seca por hectare em boas condições de manejo do solo^{1,2,3}. Um possível destino para este resíduo é sua utilização como adsorvente e material precursor para a produção de carvão ativado.

O desenvolvimento de materiais adsorventes não convencionais, que apresentem alta eficiência e possuam grande disponibilidade, além do baixo custo é o foco de muitas pesquisas^{4,5,6}. A utilização de resíduos agroindustriais e agrícolas tem se mostrado promissora, como reportado por muitos autores^{4,7,8}. Em alguns casos, a utilização de tais resíduos *in natura* não é muito vantajosa, sendo necessária a realização de tratamentos para melhorar suas propriedades físicas, como a área superficial e o desenvolvimento da porosidade. O uso de agentes químicos com essa finalidade tem sido amplamente disseminado. Os mais comuns são o H₃PO₄, ZnCl₂, NaOH, KOH, H₂SO₄^{9,10}. Vários autores demonstraram a eficiência desses tratamentos aplicados a processos de adsorção¹¹⁻¹⁴, bem como seu uso na impregnação de materiais precursores para a produção de carvão ativado¹⁵⁻¹⁷.

A obtenção dos carvões ativados envolve as etapas de carbonização e ativação. A ativação pode ser realizada de maneira física ou química. Na ativação química, a matéria-prima é impregnada com um reagente de ativação e aquecida em atmosfera inerte^{8,10}. Dentre os agentes químicos, o ácido fosfórico destaca-se por não ser poluente, ser eliminado por lavagem com água e menor custo. Além disso, necessita de menores temperaturas para a pirólise, menores tempos de ativação e possibilita a incorporação de grupos oxigenados na superfície dos carvões¹⁸⁻²⁰.

Uma das aplicações mais comuns para os carvões ativados e adsorventes alternativos é em processos adsorptivos para o tratamento de efluentes coloridos. A adsorção é muito utilizada com este propósito devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e alta seletividade^{21, 22}. O tratamento adequado dos efluentes coloridos é de extrema importância, pois estes podem causar sérias consequências ambientais em virtude de sua toxicidade à natureza e aos seres humanos^{21, 23}. A produção mundial dos corantes sintéticos está na faixa de 7 x 10⁵ a 1 x 10⁶ toneladas por ano. Diversas

indústrias, como as têxteis, de cosméticos, de papel e celulose, alimentícias, de curtumes e de tintas, entre outras, fazem uso de corantes em larga escala^{24, 25}. As indústrias do setor têxtil se sobressaem pela enorme quantidade de corantes e pigmentos utilizados para colorir seus produtos, bem como pela quantidade de efluentes líquidos gerados. Estima-se que para a produção de um quilo de tecido são consumidos mais de 100 L de água e durante o processo de tingimento são perdidos cerca de 50% dos corantes devido aos baixos níveis de fixação das fibras^{21, 24, 26}.

Em vista disso, o presente trabalho objetivou o emprego da palha de azevém tratada com ácido fosfórico e como material precursor para a produção de carvão ativado, visando sua aplicação como adsorvente do corante azul de metileno.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 TRATAMENTO DA PALHA E PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Para o desenvolvimento do presente trabalho utilizou-se como matéria-prima a palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) obtida junto à EMBRAPA Pecuária Sul, em Bagé. A palha de azevém foi moída em moinho de facas, tratada quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4) e utilizada como material precursor para a produção de carvão ativado. Foram utilizadas as soluções de H_3PO_4 nas concentrações de 40% e 70%. O tratamento químico consistiu na mistura da solução de ácido fosfórico com a palha de azevém na proporção 1:1 (em massa). As amostras impregnadas ficaram em repouso por 24 horas em temperatura ambiente e realizou-se a secagem em estufa a 105°C por 24 h. Para a produção do carvão ativado realizou-se a pirólise da palha impregnada a 500°C em reator com fluxo de N_2 . Ao final do processo, tanto a palha impregnada quanto o carvão ativado passaram por uma lavagem para sua neutralização. As etapas para a produção de carvão ativado e tratamento da palha são apresentadas na Figura 1.

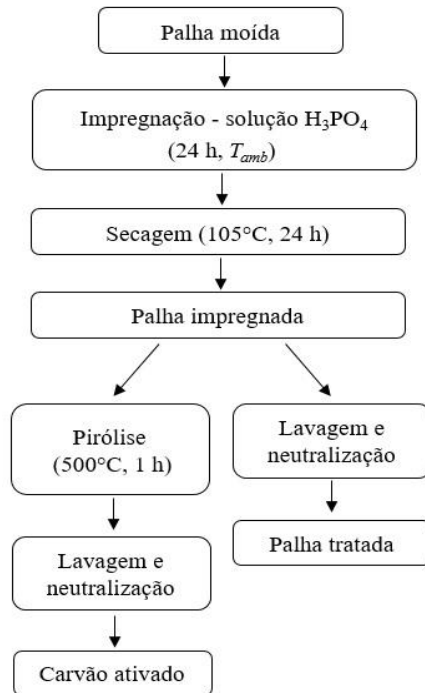
Na Tabela 1 são apresentadas as denominações utilizadas para os adsorventes produzidos.

Tabela 1 - Simbologia utilizada para os adsorventes

Amostra	Simbologia
Palha tratada com solução H_3PO_4 40%	PT 40
Palha tratada com solução H_3PO_4 70%	PT 70
Carvão produzido a partir da palha impregnada com H_3PO_4 40%	CA 40
Carvão produzido a partir da palha impregnada com H_3PO_4 70%	CA 70

Fonte: Autores (2019)

Figura 1 - Etapas para o tratamento da palha e produção do carvão ativado



Fonte: Autores (2019)

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Realizou-se a caracterização física e físico-química de todos os materiais adsorventes. Foram obtidos o diâmetro de partícula (d_{ps}), a massa específica real (ρ_r) e aparente (ρ_b), a porosidade do leito de partículas (ε), a análise imediata com os teores de umidade (U_{bu}), cinzas (C_Z), material volátil (M_V) e carbono fixo (C_F). Além disso, obteve-se a análise termogravimétrica, análise das fases cristalinas e amorfas, bem como a área superficial específica (S), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) para os carvões ativados.

Os valores de d_{ps} foram obtidos por ensaio de peneiramento, com peneiras de Tyler 9 a 270. A massa específica real foi obtida em picnômetro (ULTRAPYC 1200e, Quantachrome Instruments) de gás hélio e a aparente por ensaio de proveta. A porosidade do leito de partículas foi calculada pela relação entre a ρ_r (kg/m^3) e ρ_b (kg/m^3), conforme Equação 1.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_r} \quad (1)$$

A análise imediata foi realizada de acordo com as normas da *Association of Official Analytical Chemists - AOAC* e da *American Society for Testing and Materials ASTM - E1755*, *ASTM D1762* e *ASTM - E872*²⁷⁻³⁰. A análise termogravimétrica (TGA e DrTGA) foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA – 50) acoplada a um analisador térmico (Shimadzu, TA60WS). Utilizou-se uma vazão de nitrogênio gasoso de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até 600°C. A cristalinidade foi obtida por difração de raios-X (Rigaku Ultima IV, Japão) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e geometria Bragg-Brentano. As amostras foram analisadas em uma faixa de 5 a 70° com passo de 0,05. O índice de cristalinidade (I_C) foi calculado conforme a Equação 2³¹, onde I_{cr} é a intensidade do pico cristalino e I_{am} a intensidade da fase amorfa.

$$I_C = \frac{I_{cr} - I_{am}}{I_{cr}} \cdot 100 \quad (2)$$

A área superficial específica foi obtida pelo método de Brunauer - Emmet - Teller (BET) com analisador de área superficial (modelo NOVA 4200e, Quantachrome Instruments). O método utiliza a adsorção física de N₂ (gasoso) em diversas pressões a temperatura de 77 K. A distribuição do tamanho de poros e volume de poros foi obtido pelo método de Barret - Joyner - Halenda (BJH). Também foram obtidos os valores para o rendimento (*R*) dos carvões a partir da Equação 3,

$$R (\%) = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

onde *m_i* e *m_f* são as massas inicial e final em g, respectivamente.

2.6 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Foram realizados ensaios de cinética e isotermas de adsorção em duplicata. Os ensaios de cinética para todas as amostras consistiram na mistura 0,5 g de material adsorvente com 25 mL da solução de azul de metileno com concentração de 150 mg/L. As amostras foram agitadas em mesa agitadora, variando-se o tempo de contato de 0 a 120 minutos. Utilizou-se uma centrífuga por 15 min a 3000 rpm para separação das fases sólida e líquida. A leitura das absorvâncias das alíquotas foi realizada em espectrofotômetro a 660 nm para determinação da concentração remanescente de azul de metileno em solução. A capacidade de adsorção (*Q*) foi calculada a partir da Equação 4,

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_{ad}} \quad (4)$$

onde, *Q* (mg/g) é a capacidade de adsorção, *C₀* (mg/L) é a concentração inicial e *C_f* (mg/L) é a concentração final de adsorvato na fase fluida, *V* (L) é o volume de solução e *m_{ad}* (g) é a quantidade de adsorvente.

Para os ensaios de isotermas de adsorção variou-se as concentrações iniciais da solução de azul de metileno e mantiveram-se fixos os valores de massa de adsorvente (*m_{ad}*) e volume de solução (*V_{sol}*), conforme Tabela 2. As amostras foram submetidas a agitação a 150 rpm até atingir-se o equilíbrio. Como etapa subsequente, foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min e realizou-se a leitura das absorvâncias das alíquotas a 660 nm.

Tabela 2 - Condições utilizadas no experimento de isotermas de adsorção

Amostra	<i>m_{ad}</i> (g)	<i>V_{sol}</i> (mL)	<i>C₀</i> (mg/L)
PT 40	0,1	25	25, 35, 60, 125, 200, 250, 330 e 360
PT 70	0,1	25	25, 50, 60, 80, 125, 200, 250 e 360
CA 40	0,5	25	25, 35, 50, 60, 80, 100, 125, 150
CA 70	0,5	25	50, 100, 200, 300, 400, 500, 700, 1000

Fonte: Autores (2019)

2.7 AJUSTES CINÉTICOS E DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para selecionar o modelo mais adequado para descrever a cinética de adsorção do azul de metileno pelos adsorventes foram utilizados quatro modelos, sendo eles, pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO), Avrami e difusão intrapartícula (DI)³²⁻³⁵. Esses modelos são descritos pelas Equações 5 a 8, respectivamente.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-k_{av} \cdot t)^{n_{av}}) \quad (7)$$

$$q_t = k_{di} \cdot t^{1/2} + C \quad (8)$$

Nas Equações 5 a 8, q_e e q_t são as quantidades de adsorvato adsorvido (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. k_1 (1/min), k_2 [g/(mg. min)], k_{av} (1/min) e k_{di} [g/(mg.min^{1/2})] são as constantes de velocidade de adsorção dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Avrami e difusão intrapartícula, respectivamente. n_{av} é uma constante resultante da múltipla ordem cinética do processo de adsorção e C (mg/g) sugere uma ideia da espessura da camada limite.

Ressalta-se aqui que o modelo de pseudo primeira ordem descreve a adsorção de sistemas sólido/líquido baseada na capacidade de adsorção do sólido³². O modelo de pseudo segunda ordem depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio e é adequado para toda a faixa de tempo de contato³³. A equação de Avrami determina alguns parâmetros cinéticos, como as possíveis alterações das taxas de adsorção em função da concentração inicial e do tempo de adsorção, bem como a determinação de ordens cinéticas fracionárias³⁴. O modelo de difusão intrapartícula assume que a difusão no filme líquido que cerca o adsorvente pode ser desprezada e a difusão no interior dos poros é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção³⁵.

Para os estudos de isotermas de adsorção foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Tóth³⁶⁻³⁹, mostrados nas Equações 9 a 12, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot (K_S \cdot C_e)^m}{1 + (K_S \cdot C_e)^m} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{[1 + (b \cdot C_e)^d]^{1/d}} \quad (12)$$

Nas equações 9 a 12, q_{max} (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção, C_e (mg/L) é a concentração no equilíbrio, K_L (L/mg), K_F [(mg/g).(mg/L)^{-1/n}], K_S (L/mg) e b (mg/L) são constantes dos modelos, n , m e d são parâmetros relacionados a heterogeneidade.

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico que considera que a adsorção é um processo que ocorre em uma superfície homogênea, em que as moléculas formam uma monocamada de adsorbato na superfície do material, saturando os poros³⁶. O modelo de Freundlich é uma equação empírica baseada na adsorção em superfície heterogênea³⁷. A isoterma de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich³⁸ e a equação de Tóth possui o limite correto do tipo de lei de Henry, além de um parâmetro para descrever as heterogeneidades do sistema³⁹.

Para avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos foram analisados os valores do coeficiente de determinação (R^2), qui-quadrado (X^2), erro médio relativo (P_p), bem como a tabela de ANOVA com um nível de confiança de 95%. Os valores de X^2 e P_p foram obtidos por meio das Equações 13 e 14,

$$P_p = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (13)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (14)$$

onde, q_{exp} é o valor experimental, q_{pred} é o valor predito pelo modelo, nn é o número de observações experimentais e NN é o número de parâmetros de ajuste.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E FÍSICO-QUÍMICA

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos para a caracterização física e físico-química dos adsorventes.

Tabela 3 - Caracterização física e físico-química dos adsorventes

Parâmetro	<i>In natura</i>	PT 40	PT 70	CA 40	CA 70
d_{ps} (mm)	0,548	0,517	0,386	0,342	0,353
ρ_r (kg/m ³)	1522,8	1542,4	1467,6	1514,3	1713,5
ρ_b (kg/m ³)	148,5	129,6	161,79	157,57	181,98
ε	0,90	0,91	0,88	0,89	0,89
U_{bu} (%)	6,28	4,70	4,04	3,07	4,31
C_z (%)	6,21	6,88	7,91	29,17	31,62
M_v (%)	76,77	71,17	59,65	32,12	23,17
C_F (%)	10,71	17,23	28,38	35,62	40,87

Fonte: Autores (2019)

Na Tabela 3 pode-se observar que o diâmetro de partícula da palha de azevém *in natura* foi de 0,548 mm. Comparando esse valor com os demais, a PT 40 apresentou um diâmetro similar, enquanto que a PT 70 apresentou um d_{ps} menor, sugerindo uma maior desidratação da palha e mudanças em sua estrutura. Observa-se também, que o d_{ps} da PT 70 foi próximo ao obtido por ambos os carvões ativados. Para a palha *in natura* nota-se que o ρ_r é semelhante aos valores encontrados na literatura para outros resíduos agrícolas⁴⁰. Isso também ocorre com os valores obtidos para a análise imediata^{10,41,42}.

Todos os adsorventes apresentaram massa específica semelhante, sendo que apenas para o CA 70 obteve-se um valor mais elevado, de 1713,5 kg/m³. O aumento no ρ_r do CA 70 em relação a PT 70 pode indicar a formação de poros, proveniente da pirólise do material. Os valores de ρ_r de ambos os carvões estão em conformidade com os apresentados por outros produzidos a partir de materiais fibrosos^{43,44}. A porosidade do leito foi equivalente para todos os adsorventes, visto que tal propriedade está relacionada aos espaços vazios entre as partículas do leito e estas possuem diâmetros muito parecidos.

Para os carvões ativados, os valores de umidade ficaram abaixo de 5%, estando de acordo com o exigido para carvões comerciais⁴⁵. O teor de cinzas expressa uma medida da quantidade de minerais (componentes inorgânicos) presentes no material e não ligados a superfície^{46,47}. É possível observar que o valor de C_z aumentou com a concentração da solução utilizada na impregnação. Este comportamento também foi observado por Anisuzzaman *et al.*⁴⁶ para o carvão ativado produzido a partir de folhas de *Typha orientalis*, utilizando H₃PO₄. Comparando-se os valores de C_z , é possível observar que estes foram baixos para as palhas tratadas e ocorreu um aumento para os carvões. Tal fato pode sugerir que nos carvões ativados há

resquícios de substâncias inorgânicas não eliminadas durante a lavagem. Segundo Yacob e Swaidan⁴⁸, os altos teores de cinzas podem estar relacionados com polifosfatos retidos no carvão e são responsáveis por diminuir a área de superfície do carvão ativado. Isso pode influenciar a capacidade de adsorção, visto que está diretamente ligado a estrutura porosa do carvão⁴⁶. As quantidades de material volátil diminuíram com o aumento da concentração de agente ativante. Segundo Maulina e Iriansyah⁴⁹, isto ocorre porque o H_3PO_4 provoca mudanças na estrutura e nas propriedades do carvão ativado. Ainda, comparando-se as palhas tratadas e os carvões, verificou-se que os valores de M_V foram menores para os carvões ativados, já que grande parte dessas substâncias foram eliminadas durante a pirólise. O teor de carbono fixo foi maior para o carvão produzido com a maior concentração de ácido, com um valor de 40,8%, sendo este similar ao encontrado para outros carvões ativados^{49, 50}. Comparando-se com a palha *in natura* ocorreu um aumento significativo do carbono fixo de 10,71% para 35,62% e 40,8% para o CA 40 e CA 70, respectivamente.

Na Tabela 4 são apresentados os valores para as propriedades relacionadas a área superficial e rendimento dos carvões.

Tabela 4 - Propriedades dos carvões ativados

Propriedades	CA 40	CA 70
S (m ² /g)	14,5	68,28
d_p (nm)	3,73	3,25
V_p (cm ³ /g)	0,0252	0,0603
Rendimento (%)	47,6	50,33

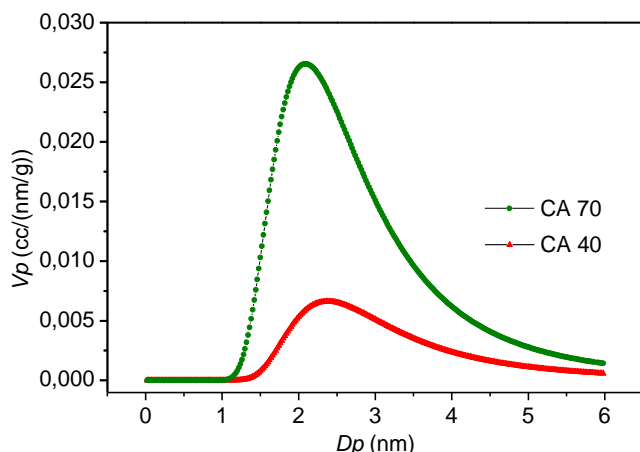
Fonte: Autores (2019)

A partir da Tabela 4 é possível observar um aumento da área superficial dos carvões com o aumento da concentração do agente ativante. Essa tendência do aumento de S também foi observada por Daifullah *et al.*⁵¹, Yacob e Swaidan⁴⁸ e Anisuzzaman *et al.*⁴⁶ para carvões ativados produzidos a partir de palha/casca de arroz, folhas de tamareira e folhas de *Typha orientalis*, respectivamente. Estes autores sugerem que a maior concentração de ácido provoca um maior desenvolvimento da porosidade, o que está de acordo com o presente estudo.

Os diâmetros médios de poro foram similares para ambos os carvões. Em relação ao rendimento, observa-se um maior valor para o carvão ativado produzido com a maior concentração de ácido fosfórico. Isso ocorre devido ao ativador químico (H_3PO_4) atuar como uma película de fosfato, que pode proteger a estrutura interna de carbono evitando que o produto seja excessivamente carbonizado e limitar a formação de alcatrão durante a pirólise^{52,53}. Esse comportamento também foi observado por Anisuzzaman *et al.*⁴⁶. Os rendimentos obtidos foram satisfatórios e similares aos reportados na literatura para carvões produzidos a partir de outros resíduos agrícolas e agroindustriais ativados quimicamente com H_3PO_4 ^{15, 53-58}.

Na Figura 2 são apresentadas as distribuições de tamanho de poro dos carvões ativados.

Figura 2 - Distribuição do tamanho de poros dos carvões CA 40 e CA 70



Fonte: Autores (2019)

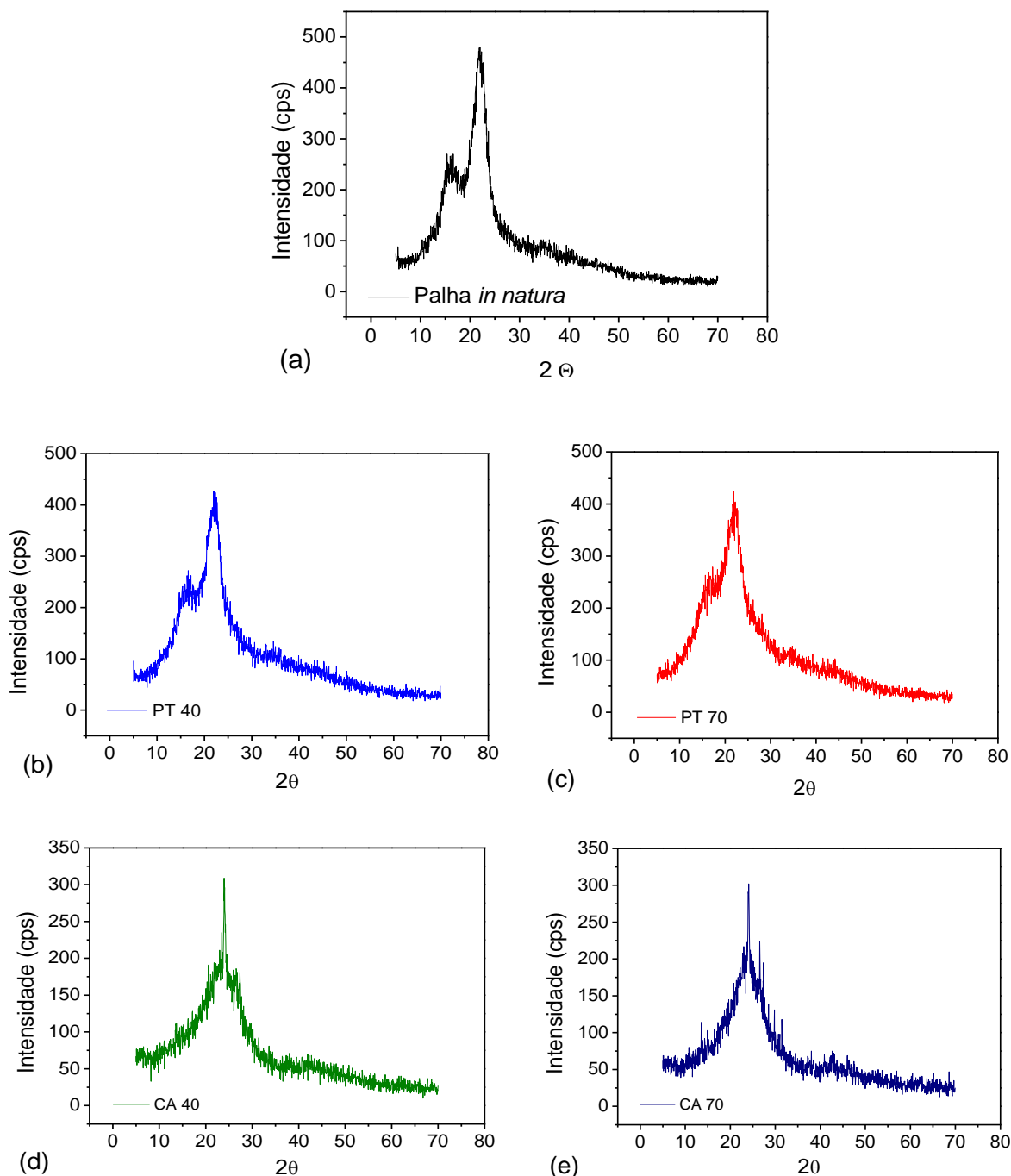
A partir da Figura 2 observa-se que o CA 70 apresentou um maior volume de poros e que ambos os carvões apresentaram uma estrutura porosa com micro e mesoporos, com diâmetros menores e maiores do que 2 nm. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*⁵⁹, os poros podem ser classificados em microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 < d < 50$ nm) ou macroporos ($d > 50$ nm). O desenvolvimento de micro e mesoporos é uma das vantagens da ativação com ácido fosfórico^{18, 19}.

3.2 ANÁLISE DA ESTRUTURA CRISTALINA E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS ADSORVENTES

Na Figura 3 (a - e) são apresentados os difratogramas de raios-X para a palha de azevém *in natura*, tratada (PT 40 e PT 70) e para os carvões ativados (CA 40 e CA 70).

Os valores obtidos para os índices de cristalinidade da palha tratada foram de 39,70% para a PT 40 e 35,43% para a PT 70. A palha sem nenhum tratamento apresentou um índice de cristalinidade de 48,70%. A diminuição do valor de I_c à medida que a amostra foi tratada em diferentes concentrações de ácido sugere a degradação da celulose e diminuição da estrutura cristalina do material. O alargamento da parte amorfa, visível nas Figuras 3 (b) e 3 (c), confirma isso. A redução da cristalinidade pode ser atribuída à redução da força de algumas ligações de hidrogênio em regiões ordenadas que resultaram parcialmente na conversão para regiões desordenadas. Durante a reação química envolvendo a celulose, o ácido se difunde na camada interna e externa da fibra, proporcionando a quebra das ligações intra e intermoleculares, com os grupos fosfato realizando o rompimento na estrutura cristalina da celulose⁶⁰⁻⁶². Também, foi observado por Bansal *et al.*⁶³ que o pré tratamento com concentrações crescentes de H_3PO_4 resulta na diminuição subsequente do grau de cristalinidade da celulose devido ao aumento da taxa de hidrólise. Isto corrobora com os resultados obtidos no presente estudo. Esta desorganização das regiões cristalinas da fibra é um aspecto interessante para fins de adsorção, visto que proporciona o desenvolvimento de espaços vazios facilitando a adsorção de corante⁶⁴.

Figura 3 - Difratoimetrias de raios-X para a palha *in natura* (a), PT 40 (b), PT 70 (c), CA 40 (d) e CA 70 (e)

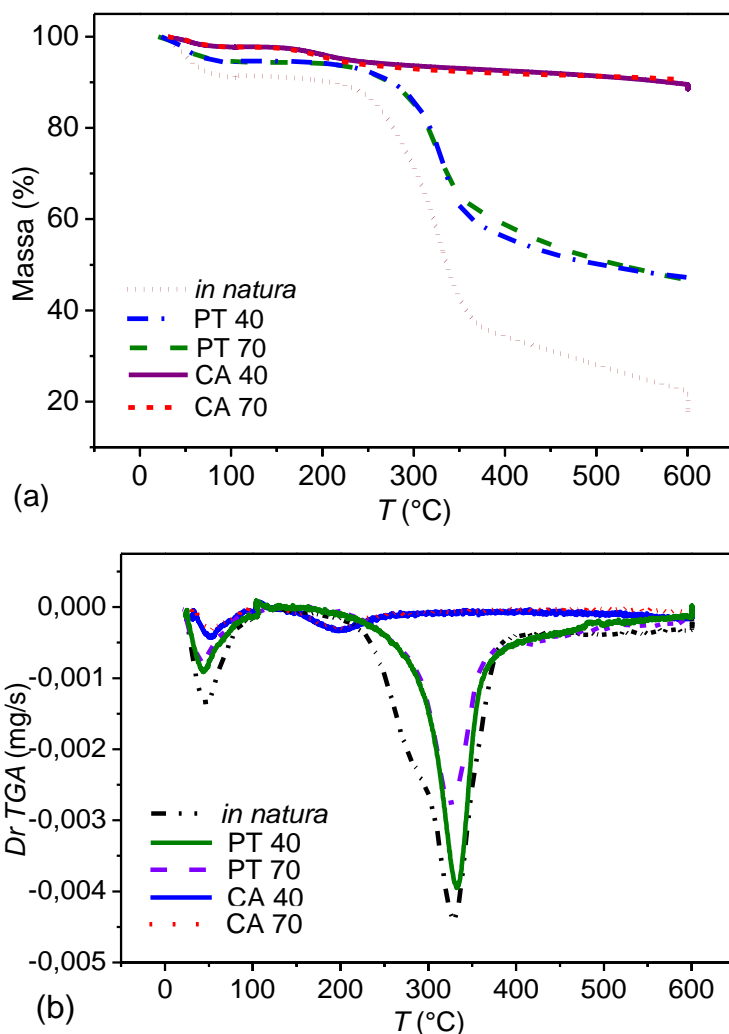


Fonte: Autores (2019)

Nas Figuras 3 (d) e 3 (e) observa-se a natureza amorfa dos carvões ativados^{65, 66}. O pico difuso entre 15 e 30° ocorre devido a presença de carbono com um certo grau de cristalinidade como o carbono grafítico que pode ser formado durante a pirólise⁷. A presença de picos cristalinos em, aproximadamente, 26,55° possivelmente correspondem ao quartzo (SiO_2)⁶⁷⁻⁶⁹. Este mineral é esperado em materiais produzidos a partir de precursores orgânicos.

Na Figura 4 são apresentadas as curvas termogravimétricas da perda de massa e da derivada em função da temperatura para todos os adsorventes.

Figura 4: Curvas termogravimétricas (a) e derivada das curvas (b)



Fonte: Autores (2019)

Analisando a Figura 4 (a) nota-se que a palha de azevém *in natura* apresentou uma maior perda de massa, enquanto os carvões produzidos apresentaram maior estabilidade térmica e menor perda de massa. Isso ocorre em função de grande parte dos componentes da biomassa terem sido volatilizados durante a pirólise. Todas as amostras apresentaram um pico correspondente a perda de umidade (até 100°C)⁸, com a maior perda para a palha *in natura* e menor para os carvões ativados, como pode ser visto na Figura 4 (b). Tais picos concordam com os valores de umidade apresentados na Tabela 3. As acentuadas perdas de massa entre 200 e 400°C para a palha *in natura*, PT 40 e PT 70 estão relacionadas à decomposição térmica dos principais biopolímeros das fibras⁵³. Para a palha *in natura* é observado um ombro de degradação em, aproximadamente, 250°C (Figura 4 (b)) que pode ser atribuído ao consumo da hemicelulose, seguida da celulose (330°C). Segundo a literatura a degradação destes componentes da fibra ocorrem entre 220 e 315°C (hemicelulose) e 315 e 400°C (celulose). A degradação da lignina ocorre entre 100 e 900°C^{53, 70}.

Para a PT 40 e a PT 70 observa-se o pico de degradação da celulose e ausência da hemicelulose devido ao tratamento com ácido fosfórico¹⁴. Essa perda de massa é menor para a PT 70, indicando que a maior concentração de ácido provoca uma degradação mais severa na celulose. Segundo Bansal *et al.*⁶³, o aumento da concentração de H₃PO₄ provoca um aumento da taxa de hidrólise da celulose. O ácido

fosfórico é responsável por agir tanto na estrutura da celulose quanto da hemicelulose. Sua presença catalisa a hidrólise de ligações glucosídicas da celulose e hemicelulose, bem como cliva as ligações éter de arila da lignina, provocando muitas transformações como desidratação, degradação e condensação. Tais reações causam a liberação de H₂O, CO, CO₂ e CH₄^{53, 56, 71}.

Os carvões ativados CA 40 e CA 70 apresentaram curvas de perda de massa quase idênticas. A ausência dos picos referentes aos biopolímeros da palha de azevém se deve a estes componentes terem sido degradados durante a etapa de pirólise. A perda de massa em torno de 200°C pode estar relacionada a eliminação de H₃PO₄ remanescente, já que sua volatilização ocorre a partir de 158°C^{72, 73}.

3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na Tabela 6 são apresentados o valores dos parâmetros de ajuste para os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Avrami e difusão intrapartícula.

Tabela 6 - Ajustes dos modelos de cinética de adsorção (continua)

PT 40 ($q_{e,exp.} = 7,40$ mg/g)				
Modelo	PPO	PSO	Avrami	DI
Parâmetro	$q_e = 7,40$ $k_1 = 2,61$	$q_e = 7,41$ $k_2 = 8,96$	$q_e = 7,41$ $k_{av} = 4,32$ $n = 1,66$	$C = 4,57$ $K_{dif} = 0,40$
R^2	0,99993	0,99996	0,99990	0,3080
X^2	0,0003	0,0002	0,0005	1,593
P_p (%)	0,184	0,147	0,224	12,5
MQ_R/MQ_r	266396	431474	82275	7,11
$F(R,r)$	4,49	4,49	3,68	4,49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	3,05	1,39	6,14	50066
$F(faj,ep)$	3,29	3,29	3,37	3,29
PT 70 ($q_{e,exp.} = 7,47$ mg/g)				
Modelo	PPO	PSO	Avrami	DI
Parâmetro	$q_e = 7,475$ $k_1 = 0,877$	$q_e = 7,489$ $k_2 = 2,051$	$q_e = 7,477$ $k_{av} = 4,32$ $n = 0,479$	$C = 4,315$ $K_{dif} = 0,393$
R^2	0,99997	0,99996	0,99978	0,354
X^2	0,00017	0,00021	0,0013	4,0003
P_p (%)	0,122	0,134	0,239	13,22
MQ_R/MQ_r	575365	469051	35519	8,758
$F(R,r)$	4,49	4,49	3,68	4,49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	0,842	1,324	17,34	49439
$F(faj,ep)$	3,29	3,29	3,37	3,29
CA 40 ($q_{e,exp.} = 7,19$ mg/g)				
Modelo	PPO	PSO	Avrami	DI
Parâmetro	$q_e = 6,69$ $k_1 = 0,249$	$q_e = 7,30$ $k_2 = 0,113$	$q_e = 7,23$ $k_{av} = 0,707$ $n = 0,415$	$C = 4,57$ $K_{dif} = 0,40$
R^2	0,965	0,9975	0,9977	0,656
X^2	0,175	0,012	0,072	1,724
P_p (%)	5,489	1,205	2,71	12,5

Tabela 6 - Ajustes dos modelos de cinética de adsorção (conclusão)

Modelo	PPO	PSO	Avrami	DI
MQ_R/MQ_r	441,17	6874,32	597,24	30,50
$F(R,r)$	4,49	4,49	3,68	4,49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	53,4	2,53	22,32	536,7
$F(faj,ep)$	3,29	3,29	3,37	3,29
CA 70 ($q_{e,exp.} = 7,48$ mg/g)				
Parâmetro	$q_e = 7,451$ $k_1 = 1,198$	$q_e = 7,533$ $k_2 = 0,623$	$q_e = 7,49$ $k_{av} = 3,91$ $n = 0,415$	$C = 4,713$ $K_{dif} = 0,341$
R^2	0,9987	0,9996	0,9947	0,308
X^2	0,007	0,002	0,034	4,20
P_p (%)	0,764	0,466	1,207	12,92
MQ_R/MQ_r	13161,29	40081,09	1411,32	7,126
$F(R,r)$	4,49	4,49	3,68	4,49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	6,48	1,26	37,96	4425,99
$F(faj,ep)$	3,29	3,29	3,37	3,29

Fonte: Autores (2019)

A partir da Tabela 6, observa-se que para todos os adsorventes os modelos de pseudo segunda ordem, Avrami e pseudo primeira ordem apresentaram ajustes satisfatórios. A regressão foi significativa, com um alto coeficiente de determinação (R^2) e baixos valores para o erro médio relativo (P_p) e qui-quadrado (X^2). Quanto menor for o valor da função erro, menor será a diferença entre o q_e calculado pelo modelo e o obtido experimentalmente⁷⁴⁻⁷⁶, validando a melhor qualidade do ajuste. Os valores da capacidade de adsorção obtidos pelos modelos que apresentaram ajustes satisfatórios foi consistente com valores calculados experimentalmente. Os valores de MQ_R/MQ_r maiores do que $F(R,r)$ corroboram com os melhores ajustes, bem como $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F(faj,ep)$. Os ajustes tanto do modelo de pseudo segunda ordem quanto dos modelos de Avrami e pseudo primeira ordem podem sugerir que o processo de adsorção envolve tanto interações físicas quanto químicas.

A partir do ajuste significativo do modelo de pseudo segunda ordem pode-se supor que ocorra o compartilhamento ou troca de elétrons entre a superfície dos adsorventes e as moléculas de azul de metileno^{33,34,77}. Além disso, o modelo de pseudo segunda ordem pode indicar a ocorrência de duas reações, em série ou em paralelo, sendo uma mais rápida, fazendo com que o equilíbrio possa ser alcançado rapidamente, e outra mais lenta, que pode continuar por um longo período de tempo⁷⁸. Segundo este modelo, a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio³³.

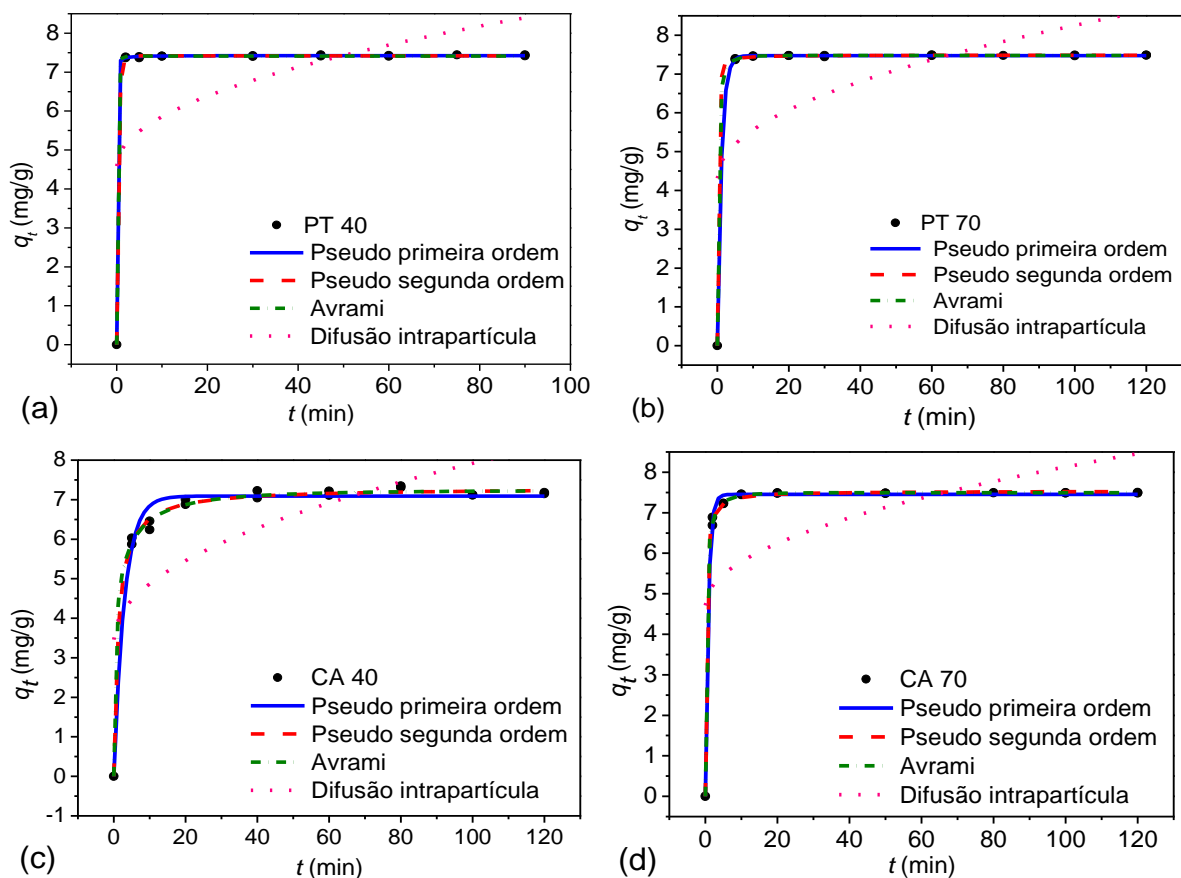
O modelo de pseudo primeira ordem descreve melhor processos em que interações físicas sejam predominantes^{79,80}. A equação de pseudo primeira ordem descreve a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção do adsorvente. Este modelo considera que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados⁸¹.

A equação cinética de Avrami determina parâmetros como as possíveis alterações das taxas de adsorção em função da concentração inicial, do tempo de adsorção, bem como a determinação de ordens cinéticas fracionárias. Este modelo apresenta um expoente de Avrami (n) que é um número fracionário relacionado com as possíveis alterações do mecanismo de adsorção durante o processo. Sendo assim, o mecanismo de adsorção poderia seguir múltiplas ordens cinéticas que são alteradas

durante o contato entre adsorvato e adsorvente^{34,74}. Neste estudo, o modelo de Avrami é adequado para descrever todos os ensaios de cinética, supondo múltiplas ordens cinéticas durante o processo.

Para o modelo de difusão intrapartícula, constatou-se que o ajuste não foi significativo. Isto se deve ao fato de que considera como etapa limitante do processo de adsorção a difusão no interior dos poros do adsorvente, caracterizada por ser uma etapa mais lenta⁸². No presente estudo, para todos os adsorventes a adsorção ocorreu de maneira rápida com tempos inferiores a 20 min, como pode ser visualizado na Figura 5. Nesta figura são apresentadas as curvas referentes aos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais para a PT 40, PT 70, CA 40 e CA 70.

Figura 5 - Ajustes dos modelos cinéticos para a PT 40 (a), PT 70 (b), CA 40 (c) e CA 70 (d)



Fonte: Autores (2019)

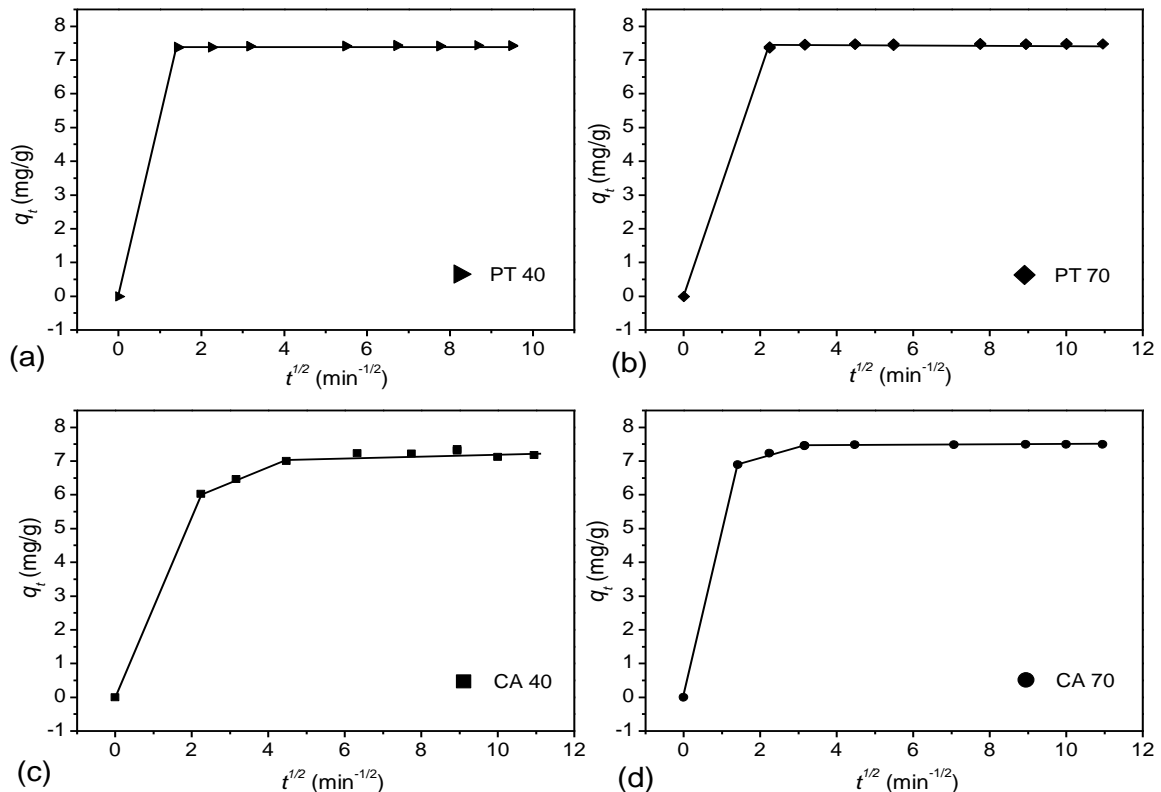
A partir da Figura 5, é possível observar a alta taxa inicial de remoção do corante azul de metileno pelos adsorventes, com o rápido alcance do equilíbrio. Essa rápida remoção inicial é devida a adsorção das moléculas na superfície externa dos adsorventes⁸³. Isso demonstra sua eficiência, sendo esta uma característica importante para aplicação prática no tratamento de efluentes⁸⁴. O equilíbrio foi atingido a partir de 2 min para a PT 40, 5 min para a PT 70, 20 min para o CA 40 e 10 min para o CA 70.

O fato de ambos os carvões terem necessitado de um tempo de contato um pouco maior, em relação às palhas tratadas, para alcançar o equilíbrio pode ser atribuído as características estruturais como o diâmetro médio dos poros, formados após a pirólise. A transferência de massa nos poros dos adsorventes é geralmente

controlada pelas suas dimensões. Quanto maior o tamanho dos poros, menor é a contribuição da resistência à difusão intrapartícula no controle da cinética de adsorção⁸⁵. A molécula do azul de metileno tem um comprimento longitudinal de 1,42 nm e axial de 0,611 nm⁸⁶. A razão entre o diâmetro médio de poros dos carvões pelo comprimento longitudinal do corante foram 2,62 para o CA 40 e 2,28 para o CA 70. Sendo assim, o diâmetro médio de poros de ambos carvões poderia acomodar duas moléculas de corante que foram difundidas da solução aos poros do adsorvente.

Do ponto de vista dos mecanismos de adsorção, para interpretar os dados experimentais, é necessário identificar os passos envolvidos durante a adsorção. Esses são descritos por transferência de massa externa (difusão da camada limite) e difusão intrapartícula. Em vista disso, o modelo de difusão intrapartícula foi empregado para elucidar o mecanismo de adsorção envolvido. A constante de difusão intrapartícula, k_{id} , pode ser obtida a partir do declive da reta de q_t em função de $t^{1/2}$ ^{74, 84, 87}. Na Figura 6 são apresentadas as curvas de q_t em função de $t^{1/2}$ para todos os adsorventes.

Figura 6 - q_t em função de $t^{1/2}$ para a PT 40 (a), PT 70 (b), CA 40 (c) e CA 70 (d)



Fonte: Autores (2019)

A partir da Figura 6, observa-se que em todos os casos há uma multilinearidade das retas. Isto implica que o processo de adsorção envolve mais de um estágio cinético, ou seja, apresenta múltiplas taxas de adsorção^{74,75,86,88}. O processo de cinética de adsorção para a PT 40 e PT 70 apresenta duas partes lineares. A primeira parte pode ser atribuída à adsorção instantânea, com a transferência de massa do corante para a superfície externa das partículas adsorventes, representando a adsorção na camada-limite⁸⁹. O segundo estágio pode ser definido como a etapa final de equilíbrio. Para estes adsorventes, observa-se que a resistência à difusão intrapartícula é praticamente inexistente e o corante é adsorvido na superfície externa.

Para os carvões ativados, visualiza-se os três estágios correspondentes à adsorção externa, difusão gradual no interior dos poros, seguida do estágio de equilíbrio, onde a difusão dentro das partículas diminui, devido a concentrações extremamente baixas (menor que 3 mg/L) do adsorvato na solução⁷⁴⁻⁷⁶.

3.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Na Tabela 7 são apresentados os ajustes dos modelos isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Tóth para a PT 40, PT 70, CA 40 e CA 70.

Tabela 7 - Parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas de adsorção (continua)

PT 40				
Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips	Tóth
Parâmetro	$q_{max} = 86,03$ $K_L = 2,64$	$K_F = 33,81$ $n = 3,29$	$q_{max} = 82,34$ $K_S = 0,95$ $m = 1,25$	$q_{max} = 80,79$ $b = 0,60$ $d = 1,06$
R^2	0,9897	0,8832	0,9950	0,9962
X^2	9,56	109,11	4,99	3,75
P_p (%)	11,24	52,17	10,92	8,26
MQ_R/MQ_r	1354,70	105,94	1302,27	1738,24
$F(R,r)$	4,6	4,6	3,81	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	255,12	2879,02	151,00	114,70
$F(faj,ep)$	3,58	3,58	3,69	3,69
PT 70				
Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips	Tóth
Parâmetro	$q_{max} = 53,32$ $K_L = 2,14$	$K_F = 25,08$ $n = 5,13$	$q_{max} = 63,81$ $K_S = 0,70$ $m = 0,499$	$q_{max} = 70,21$ $b = 20,96$ $d = 0,344$
R^2	0,9653	0,9520	0,9923	0,9936
X^2	14,22	19,73	3,40	2,82
P_p (%)	17,30	23,56	6,52	6,902
MQ_R/MQ_r	390,57	277,69	838,02	1013,87
$F(R,r)$	4,6	4,6	3,81	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	324,51	442,48	87,97	73,56
$F(faj,ep)$	3,58	3,58	3,69	3,69
CA 40				
Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips	Tóth
Parâmetro	$q_{max} = 8,28$ $K_L = 0,84$	$n = 2,62$ $K_F = 5,37$	$q_{max} = 8,67$ $K_S = 2,33$ $m = 0,922$	$q_{max} = 8,84$ $b = 2,85$ $d = 0,85$
R^2	0,9858	0,9382	0,9867	0,9866
X^2	0,0664	0,2904	0,0676	0,0676
P_p (%)	7,82	16,09	8,02	7,99
MQ_R/MQ_r	977,1	212,7	480,5	480,6
$F(R,r)$	4,6	4,6	3,81	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	3427	15134	3882	3880
$F(faj,ep)$	3,58	3,58	3,69	3,69

Tabela 7 - Parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas de adsorção (conclusão)

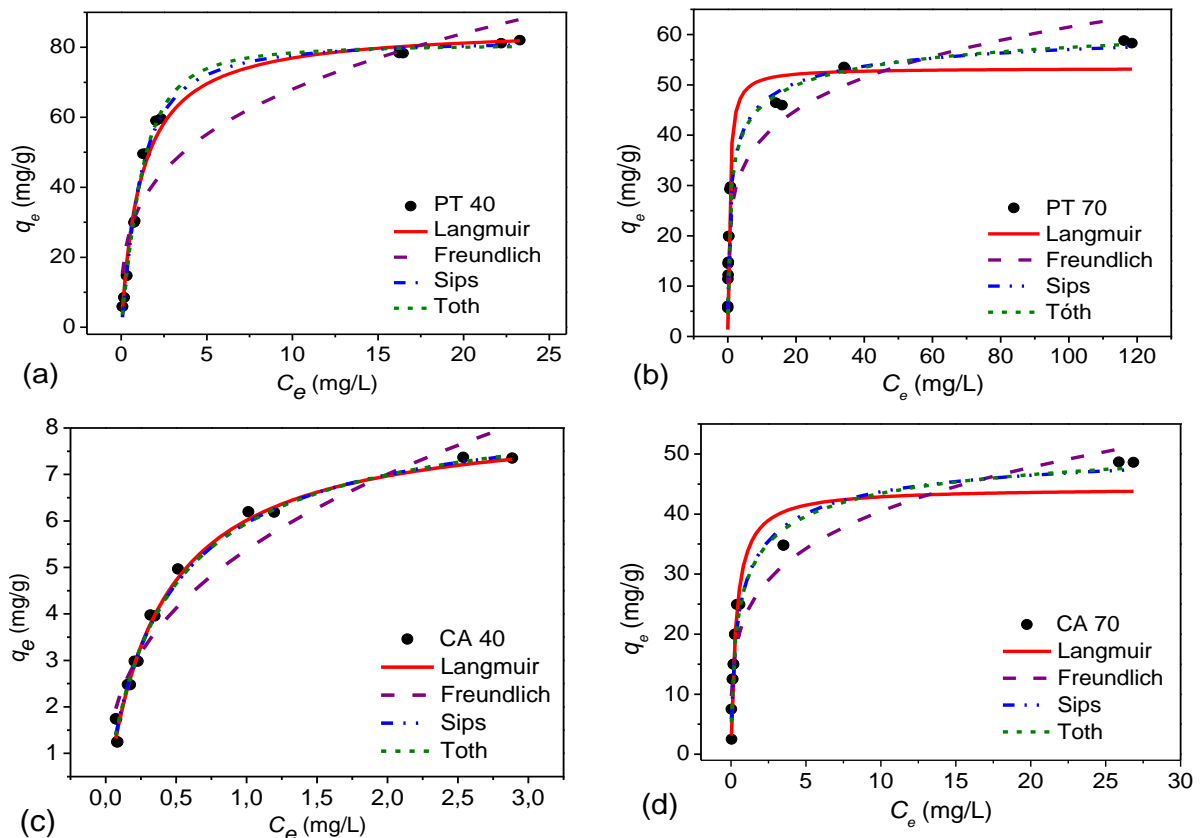
CA 70				
Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips	Tóth
Parâmetro	$q_{max} = 43,8$ $K_L = 3,05$	$n = 4,20$ $K_F = 22,14$	$q_{max} = 52,66$ $K_S = 1,56$ $m = 0,659$	$q_{max} = 53,3$ $b = 7,55$ $d = 0,49$
R^2	0,951	0,895	0,970	0,974
X^2	10,13	21,65	7,45	5,73
P_p (%)	24,50	53,57	29,64	27,71
MQ_R/MQ_r	351,81	155,01	281,65	318,30
$F(R,r)$	4,6	4,6	3,81	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	661,98	1400,07	451,50	399,11
$F(faj,ep)$	3,58	3,58	3,69	3,69

Fonte: Autores (2019)

A partir da Tabela 7 é possível observar que o modelo de Tóth é adequado para descrever o processo de adsorção em todos os casos. Isto se verifica a partir dos maiores valores de R^2 , próximos a unidade, e menores valores de X^2 e P_p . Para o CA 70 e PT 70 o modelo de Sips também apresentou uma regressão significativa e para o CA 40 os modelos de Sips e Langmuir. Isto se dá, porque na maioria dos casos, mais de um modelo pode explicar o processo de adsorção⁸².

Na Figura 7 são apresentadas as curvas de ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais para a adsorção com o azul de metileno.

Figura 7 - Isotermas de adsorção para a PT 40, PT 70, CA 40 e CA 70



Fonte: Autores (2019)

Na Tabela 7 nota-se que os valores de d , para o modelo de Tóth foram próximos a 1 para a PT 40 e CA 40 e ambas as curvas apresentaram um formato similar a isoterma de Langmuir (Figura 7). Sendo assim, para estes adsorventes pode-se supor que o sistema é quase homogêneo⁹⁰. Para a PT 70 e CA 70, observa-se um sistema com características heterogêneas, com valores de d se distanciando da unidade. O modelo de Tóth apresenta três parâmetros e foi desenvolvido para explicar o processo de adsorção em sistemas heterogêneos⁹¹. Este modelo combina características tanto da isoterma de Langmuir quanto de Freundlich. Quando o parâmetro d é igual a 1, a equação se reduz à isoterma de Langmuir⁸². Os valores de b obtidos para a PT 70 e o CA 70 foram maiores que para os demais adsorventes, indicando uma maior afinidade. Isto pode ser confirmado pela análise da Figura 7, onde visualiza-se que para a PT 70 e o CA 70 as isotermas apresentaram características de alta afinidade. O parâmetro b indica a afinidade do par adsorvato-adsorvente⁹².

O bom ajuste do modelo de Sips e os valores de m para a PT 70 e CA 70 indicaram um processo de sorção heterogênea⁹³, corroborando com o modelo de Tóth. No entanto, não é possível definir qual é a fonte da heterogeneidade, seja a propriedade estrutural ou energética do sólido, ou ainda propriedade do adsorvato⁹². A isoterma de Sips é uma combinação de Langmuir e Freundlich. O parâmetro m deste modelo caracteriza a heterogeneidade do sistema, e esta pode resultar do biossorvente, do adsorvato ou de uma combinação de ambos⁸². Quando o valor do parâmetro m for igual a 1, a equação se tornará uma equação de Langmuir e quando C_e ou K_s se aproxima de 0, esta isoterma reduz-se à isoterma de Freundlich²³. O parâmetro m é geralmente menor do que 1, e quanto menor for, mais heterogêneo é o sistema⁹². De acordo com Alves *et al.*⁷⁹, quando m é próximo a 1, indica um comportamento de adsorção típico de materiais microporosos. Para o CA 40 o valor deste parâmetro foi de 0,92.

O ajuste do modelo de Langmuir para a PT 40 e o CA 40 reforça a tendência da adsorção do azul de metileno por estes materiais em um sistema homogêneo. O maior valor da constante K_L para a PT 40 em relação ao CA 40 indica uma maior afinidade adsorvato-adsorvente. Esse modelo assume que a adsorção é um processo que ocorre em uma superfície homogênea, em que as moléculas formam uma monocamada de adsorbato na superfície do material, saturando os poros. O número de sítios de ligação é constante e a adsorção ocorre sem interferência^{84,94,95}. A constante K_L indica a afinidade, ou seja, expressa uma medida do quão forte uma molécula adsorvente é atraída para uma superfície. Quanto maior for o valor de K_L , maior é o número de moléculas de adsorvato que cobrem a superfície do adsorvente, como resultado da maior atração do adsorvato em direção a superfície⁹².

Para o modelo de Freundlich, os maiores valores de K_F para a PT 40 e PT 70 estão de acordo com os maiores valores obtidos para as capacidades máximas de adsorção do azul de metileno, mostradas na Tabela 8. O aumento da constante K_F indica o aumento da capacidade de adsorção do material^{97,98}. Os valores de n ficaram entre 1 e 10 para todos os adsorventes, confirmando que a adsorção é um processo favorável. Essa isoterma é uma equação empírica baseada na adsorção em superfície heterogênea e considera que a quantidade de adsorbato adsorvido aumenta infinitamente com um aumento na concentração^{23,91}. O fator de heterogeneidade ($1/n$) indica a intensidade de adsorção e se o processo de adsorção é linear ($n = 1$), químico ($n < 1$) e ou físico ($n > 1$). Além disso, o valor de $1/n < 1$ indica uma isoterma normal de Langmuir, enquanto $1/n > 1$ é um indicativo de adsorção cooperativa^{91,95}. A adsorção é cooperativa quando o adsorbato adsorvido provoca um efeito sobre a

adsorção de novas moléculas⁹⁶. Além disso, os valores de n entre 1 e 10 indicam que o processo de adsorção é favorável⁸⁰.

A partir da Figura 7, nota-se que as curvas de ajuste para os modelos de Tóth e Sips apresentaram um comportamento muito semelhante para todos os adsorventes e se aproximaram mais dos dados experimentais, corroborando com os parâmetros da Tabela 7. O aumento da quantidade de corante adsorvido com o aumento da concentração de equilíbrio, indicam a grande afinidade entre adsorvente e adsorvato, e o formato das curvas sugere que a adsorção é um processo favorável^{23,79}. Observando-se os formatos das isotermas obtidas, de acordo com a classificação para sistemas sólido-líquido⁹⁹, as isotermas para a PT 40 e CA 40 podem ser classificadas como do tipo L (Langmuir). Para a PT 70 e CA 70 são classificadas como do tipo H (alta afinidade). O tipo L (ou normais) geralmente indica que as moléculas são adsorvidas na superfície ou, às vezes, de íons adsorvidos orientados verticalmente com atração intermolecular forte. Estas isotermas tendem inicialmente a curvar para baixo, em vista da diminuição da disponibilidade de sítios ativos. O tipo H possui a parte inicial da isoterma vertical e estas surgem quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente (quimissorção). Ela representa adsorções extremamente fortes em baixas concentrações e mostra que a quantidade adsorvida inicialmente é alta, alcançando-se em seguida o equilíbrio⁹⁹.

As capacidades máximas de adsorção obtidas neste trabalho foram similares a outros materiais adsorventes. Na Tabela 8 são apresentados os valores de capacidade máxima de adsorção para a PT 40, PT 70, CA 40, CA 70, bem como os valores para diversos adsorventes fornecidos pela literatura.

Tabela 8 - Capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno obtida por vários adsorventes

Adsorvente	Agente químico	q_{max} (mg/g)
Palha de azevém <i>in natura</i> ¹⁰⁰	-	28,7
PT 40	H ₃ PO ₄	80,79
PT 70	H ₃ PO ₄	70,21
CA 40	H ₃ PO ₄	8,2
CA 70	H ₃ PO ₄	53,32
Resíduos de chá ¹⁰¹	NaOH	242,11
Serragem ¹⁰²	Ácido cítrico	115,84
Resíduos do fruto de <i>Rapaneas ferrugínea</i> ¹⁰³	H ₂ SO ₄	33
Pinha ¹⁰⁴	NaOH	135,13
Semente de manga ¹⁰⁵	H ₂ SO ₄	58,08
Serragem de laranja ¹⁰⁶	NaOH	78,74
Resíduo agrícola (<i>Parthenium hysterophorus</i>) ¹³	H ₃ PO ₄	88,49
Resíduo agrícola (<i>Parthenium hysterophorus</i>) ¹³	H ₂ SO ₄	39,68
Folha de goiaba ¹¹	H ₃ PO ₄	133,33
Palha de arroz ¹²	H ₃ PO ₄ /NaOH	208,33
Bagaço de cana ¹⁰⁷	H ₂ SO ₄	38,22
Palha de trigo ¹⁰⁸	Ácido cítrico	396,9
CA* Palha de trigo ⁶⁶	ZnCl ₂	49,93
CA Fibra de piaçava ¹⁰⁹	ZnCl ₂	276,4
CA Fibra de piaçava ¹⁰⁹	H ₃ PO ₄	239,12
CA Espiga de milho ¹¹⁰	H ₃ PO ₄	112
CA Folhas de planta (<i>Salsola vermiculata</i>) ¹¹¹	ZnCl ₂	130
CA Resíduo de chá ⁷	H ₃ PO ₄	402,25

Tabela 8 - Capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno obtida por vários adsorventes (conclusão)

CA Mesocarpo de <i>Cocos nucifera</i> L. ¹¹²	ZnCl ₂	15,59
CA Palha de arroz ¹¹³	H ₂ SO ₄	62,5
CA caroço de damasco ¹¹⁴	H ₃ PO ₄ + HNO ₃	36,68
CA Fibras de <i>Posidonia oceanica</i> (L.) ¹¹⁵	H ₃ PO ₄	137,27
CA Fibras de <i>Posidonia oceanica</i> (L.) ¹¹⁵	ZnCl ₂	114,89
CA Fibras de <i>Posidonia oceanica</i> (L.) ¹¹⁵	H ₂ O ₂	49,04
CA Fibras de <i>Posidonia oceanica</i> (L.) ¹¹⁵	KOH	133,62
CA Biomassa residual de óleo de girassol ¹¹⁶	H ₂ SO ₄	16,43
CA Fibra de coco ¹¹⁷	ZnCl ₂	15,59

*carvão ativado

Fonte: Autores (2019)

A partir da Tabela 8, observa-se que ocorreu um aumento na capacidade de adsorção da palha de azevém devido ao tratamento químico com ácido fosfórico. Dentre os adsorventes testados, a PT 40 apresentou a maior capacidade de adsorção do corante azul de metileno, sendo esta de 80,79 mg/g. As palhas tratadas, nas duas concentrações de ácido obtiveram valores para a capacidade de adsorção superiores aos carvões ativados. Tal fato pode ter ocorrido, possivelmente, devido aos poros dos carvões não estarem totalmente desobstruídos e estarem menos acessíveis do que a superfície da palha tratada. Os valores obtidos para o q_{max} confirmam que a palha de azevém tratada pode ser considerada um material com bom potencial para a remoção do corante azul de metileno.

4 CONCLUSÃO

Os resultados para as caracterizações físicas e físico-químicas dos adsorventes mostraram concordância com a literatura. Os teores para o carbono fixo aumentaram de 10,71% da palha *in natura* para 35,62% e 40,8% para o CA 40 e CA 70, respectivamente. O CA 40 apresentou uma área superficial de 14,5 m²/g e um rendimento de 47,6%, enquanto que o CA 70 apresentou valores de 68,2 m²/g e 50,33%, respectivamente. Quanto à análise da fases cristalinas, ocorreu a diminuição do índice de cristalinidade da PT 40 e PT 70 devido ao tratamento com ácido que provocou a hidrólise e degradação da celulose. Os carvões apresentaram característica amorfa, porém com alguns picos indicando resquícios de alguma substância cristalina. O TGA demonstrou que o ácido provocou a degradação da hemicelulose na PT 40 e PT 70. Quanto ao CA 40 e CA 70, observaram-se curvas muito similares para a perda de massa, sugerindo resquícios de ácido fosfórico em ambos os carvões.

A partir dos resultados para a cinética de adsorção, os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Avrami apresentaram ajustes satisfatórios para a PT 40, PT 70, CA 40, CA 70. Isso sugere que o processo de adsorção pode envolver tanto interações físicas quanto químicas. A partir do modelo de difusão intrapartícula verificou-se que para todos os casos o processo de adsorção envolve mais de um estágio cinético, ou seja, apresenta múltiplas taxas de adsorção. Em relação aos ajustes das isotermas de adsorção, o modelo de Tóth foi adequado para todos os adsorventes. As capacidades máxima de adsorção da PT 40, PT 70, CA 40 e CA 70 foram de 80,79 mg/g; 70,21 mg/g; 8,2 mg/g; 53,32 mg/g, respectivamente. As isotermas obtidas para a PT 40 e CA 40 podem ser classificadas como do tipo L e para a PT 70 e CA 70 como do tipo H.

A partir dos resultados obtidos, pode-se constatar que tanto a palha de azevém tratada com H_3PO_4 numa concentração de 40%, quanto de 70% apresentaram resultados muito satisfatórios e promissores para a adsorção do corante azul de metileno.

REFERÊNCIAS

- 1 O. A. Lucca-Filho, M. D. M. Porto, M. S. Maia, Fungos em sementes de azevém-anual (*Lolium multiflorum* Lam.) e seus efeitos no estabelecimento da pastagem. **Revista Brasileira de Sementes** 21 (2) (1999) 142-147.
- 2 R. A. Flores, **Evaluation and selection of annual ryegrass (*Lolium multiflorum* L.)**. Dissertation, Federal University of Rio Grande do Sul, (2006).
- 3 R. S. Fontaneli, H. P. Santos, R. S. Fontaneli, **Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária-Floresta na Região sul-brasileira**. EMBRAPA, Brasília (2012).
- 4 F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Pyrolysis of apple pulp: chemical Activation with phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 63 (2002) 283–301. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00160-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00160-7).
- 5 S. E. Abd Elhafez, H. A. Hamad, A. A. Zaatout, G. F. Malash, Management of agricultural waste for removal of heavy metals from aqueous solution: adsorption behaviors, adsorption mechanisms, environmental protection, and techno-economic analysis. **Environmental Science Pollution Research** 24 (2) (2016) 1397–1415. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7891-7>.
- 6 H Li, X Dong, E B Silva, L M Oliveira, Y Chen, L Q Ma, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere** 178 (2017) 466-478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>.
- 7 L. Borah, M. Goswami, P. Phukan, Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste : Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 3 (2015) 1018–1028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.013>.
- 8 S. Rovani, A. G. Rodrigues, L. F. Medeiros, R. Cataluña, E C. Lima, A. N. Fernandes, Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste — Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution, **Journal of Environmental Chemical Engineering** 4 (2016) 2128–2137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.030>.
- 9 S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars, R. Perry, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **The Science of the Total Environment** 116 (1992) 31-52. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90363-W](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90363-W).
- 10 I. Ozdemir, M. Şahin, R. Orhan, M. Erdem, Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology** 125 (2014) 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002>.

- 11 D.K Singh, B. Srivastava, Removal of basic dyes from aqueous solutions by chemically treated Psidium guyava leaves. **Indian Journal Environmental Health** 41 (1999) 333–345.
- 12 R.Gong, Y. Jin, J. Chen, Y. Hu, J. Sun, Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. **Dyes and Pigments** 73 (2007) 332-337. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.037>.
- 13 H. Lata, V. K. Garg, R. K.Gupta, Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using Parthenium hysterophorus: An agricultural waste. **Dyes and Pigments**, 74 (2007) 653-658. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.04.007>.
- 14 A. B. Wassie, V. C. Srivastava, Chemical treatment of teff straw by sodium hydroxide, phosphoric acid and zinc chloride: adsorptive removal of chromium. **International Journal of Environmental Science and Technology** 13 (2016) 2415–2426. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1080-6>.
- 15 A. A. Attia, B. S. Girgis, N. A Fathy, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. **Dyes and Pigments**, 76 (2008) 282 – 289. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.039>.
- 16 T. Calvete, E. C. Lima, N. F. Cardoso, S. L. P. Dias, E. S. Ribeiro, Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons. **CLEAN – Soil, Air, Water** 38 (5–6) (2010) 521–532. <https://doi.org/10.1002/clen.201000027>.
- 17 M. J. Ahmed, S. K. Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria** 317 (2012) 9-14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026>.
- 18 S. Zuo, J. Liu, J. Yang, X. Cai, Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid-activated carbon. **Carbon** 47 (2009) 3574 –3584. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.026>.
- 19 S. Zuo, J. Yang, J. Liu, X. Cai, Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. **Fuel Processing Technology** 90 (2009) 994–1001. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.003>.
- 20 F. Quesada-Plata, R. Ruiz-Rosas, E. Moralljn, D. Cazorla-Amorós, Activated Carbons Prepared through H₃PO₄-Assisted Hydrothermal Carbonisation from Biomass Wastes: Porous Texture and Electrochemical Performance. **ChemPlusChem** 81 (2016) 1349 – 1359. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600412>.
- 21 M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination** 280 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.

22 S. Chowdhury, S. Chakraborty, P. D. Saha, Response surface optimization of a dynamic dye adsorption process: a case study of crystal violet adsorption onto NaOH-modified rice husk. **Environmental Science Pollution Research** 20 (2013) 1698–1705. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0989-7>.

23 G. V. Brião, L. Jahn, E. L. Foletto, G. L. Dotto, Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. **Journal of Colloid and Interface Science** 508 (2017) 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.070>.

24 V. K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management** (2009) 2313-2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.

25 K. M Parida, S. Sahu, K. H. Reddy, P. C. A. Sahoo, Kinetic, thermodynamic, and mechanistic approach toward adsorption of methylene blue over water-washed manganese nodule leached residues. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 50 (2) (2011) 843-848. <https://doi.org/10.1021/ie101866a>.

26 M. C. M. Ribeiro, M. C. V. M. Starling, M. M.D. Leão, C. C. Amorim, Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. **Environmental Science Pollution Research** 24 (2017) 6165–6175. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6921-9>.

27 American Society for Testing and Materials (2013). **ASTM-D1762**: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken.

28 American Society for Testing and Materials (2013). **ASTM E872**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohocken.

29 American Society for Testing and Materials (2015). **ASTM E1755**: Standard Test Method for Ash in Biomass. West Conshohocken.

30 **Official Methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists** (1997). Ed. Washington, D.C.

31 L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, C. M. Conrad, An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal** 29 (1959) 786 –794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.

32 S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar** 24 (1898) 1-39.

33 Y.. Ho, G. McKay, Pseudo second order model for sorption processes. **Process Biochemistry** 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

- 34 A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, V. C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal** 168 (2011) 722–730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>.
- 35 W. J. Weber, J. C. Morris Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division** 89 (1963) 31 – 60.
- 36 I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society** 40 (1918) 1361-1403.
- 37 H. Freundlich. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry** 57 (1906) 358–471. doi:10.1063/1.1746922.
- 38 R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, 16 (5) (1948) 490–495. doi:10.1063/1.1746922.
- 39 J. Tóth. State Equations of the Solid-gas Interface Layers. **Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae** 69 (1971) 311-328.
- 40 A. K. Bledzki, J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science** 24 (1999) 221–274. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5).
- 41 R. Chen, L. Li, Z. Liu, M. Lu, C. Wang, H. Li, W. Ma, S. Wang. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Tobacco Stem by Chemical Activation, **Journal of the Air & Waste Management Association**, (2017) 2162-2906. <http://dx.doi.org/10.1080/10962247.2017.1280560>.
- 42 A. Mamaní, M. F. Sardella, M. Giménez, C. Deiana. Highly microporous carbons from olive tree pruning: Optimization of chemical activation conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 7 (2019) 102830. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102830>.
- 43 J. Laine, Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell. **Carbon** 30 (4) (1992) 601-604. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90178-Y](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90178-Y).
- 44 D. Adinata, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . **Bioresource Technology** 98 (2007) 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.006>.
- 45 K. J. Silgado, G. D. Marrugo, J. Puello. Adsorption of Chromium (VI) by Activated Carbon Produced from Oil Palm Endocarp. **Chemical engineering transactions** 37 (2014) 721-726. doi: 10.3303/CET1437121.
- 46 S. M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, W. M. A. B. W. Daud, D. Krishnaiah, H. S. Yee, Preparation and characterization of activated carbon from *Typha orientalis* leaves. **International Journal of Industrial Chemistry** 6 (2015) 9–21. <https://doi.org/10.1007/s40090-014-0027-3>.

- 47 K. Boadu, O. Joel, D. Esumang, B. Evbuomwan. Comparative Studies of the Physicochemical Properties and Heavy Metals adsorption Capacity of Chemical Activated Carbon from Palm Kernel, Coconut and Groundnut Shells. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management** 22 (11) (2018) 1829–1835. <https://dx.doi.org/10.4314/jasem.v22i11.19>.
- 48 A. R. Yacob, H. M. Al Swaidan. Phosphoric Acid Effect on Prepared Activated Carbon from Saudi Arabia's Date Frond Waste. **Applied Mechanics and Materials**, 110-116 (2012) 2124-2130. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.110-116.2124.
- 49 S. Maulina, M. Iriansyah. Characteristics of activated carbon resulted from pyrolysis of the oil palm fronds powder. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering** 309 (2018) 1-6. doi:10.1088/1757-899X/309/1/012072.
- 50 V. Boonamnuyvitayaa, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. **Separation and Purification Technology** 42 (2005) 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.007>.
- 51 A. A. M. Daifullah, S. E. A S. El-Deen, A. Elkhalafawy, F.A. Shehata, W.H. Mahmoud. Preparation and Characterization of Various Activated Carbons Derived From Mixed Precursors Using Phosphoric Acid. **Proceedings of the 9 International Conference for Nuclear Sciences and Applications** 39 (2008) 1239.
- 52 B. S. Girgis, L. B. Khalil, T. A. M. Tawfik. Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonization in the Presence of Inorganic Acids. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** 61 (1994) 87-92. <https://doi.org/10.1002/jctb.280610113>.
- 53 J. M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, T. Hemp-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. **Fuel** 88 (2009) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.004>.
- 54 C. A. Philip, B. S. Girgis. Adsorption Characteristics of Microporous Carbons from Apricot Stones Activated by Phosphoric Acid. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** 67 (1996) 248-254. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199611\)67:3<248::AID-JCTB557>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199611)67:3<248::AID-JCTB557>3.0.CO;2-1).
- 55 W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 88 (2010) 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>.
- 56 Yakout, S. M.; El-Deen, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry** 9 (2016) S1155–S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>.
- 57 S. Yorgun, D. Yıldız. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 53 (2015) 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.032>.

- 58 A. Kumar, H. M. Jena. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H_3PO_4 . **Results in Physics**, 6 (2016) 651-658. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>.
- 59 D. H. Everett. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, 31 (4) (1972) 579-638. <https://doi.org/10.1351/pac197231040577>.
- 60 C. Gao, G. Y. Xiong, H. L. Luo, K. J. Ren, Y. Huang, Y. Z. Wan, Dynamic interaction between the growing Ca–P minerals and bacterial cellulose nanofibers during early biomineralization process. **Cellulose** 17 (2010) 365–373. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9371-4>.
- 61 W. D. Wanrosli, R. Rohaizu, A. Ghazali, Synthesis and characterization of cellulose phosphate from oil palm empty fruit bunches microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers** 84 (2011) 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.032>.
- 62 W. R. W Daud, M. H. M. Kassim, A. Seeni, Cellulose phosphate from oil palm biomass as potential biomaterials. **BioResources** 6 (2) (2011) 1719-1740.
- 63 P. Bansal, M. Hall, M. J. Realff, J. H. Lee, A. Bommarius, Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. **Bioresource Technology** 101 (2010) 4461–4471. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.068>.
- 64 D. R. Lima, L. Sellaoui, L. Klein, G. S. Reis, E. C. Lima, G. L. Dotto, Physicochemical and Thermodynamic Study of Malachite Green Adsorption on Raw and Modified Corn Straw. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** 96 (2018) 779-787. <https://doi.org/10.1002/cjce.22948>.
- 65 C. Saucier, M. A. Adebayo, E. C. Lima, R. Cataluña, P. S. Thue, L. D. T. Prola, M. J. Puchana-Rosero, F. M. Machado, F. A. Pavan, G. L. Dotto, Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials** 289 (2015) 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>.
- 66 Y. Ma, Comparison of Activated Carbons Prepared from Wheat Straw via $ZnCl_2$ and KOH Activation. **Waste and Biomass Valorization** 8 (3) (2017) 549–559. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9640-z>.
- 67 Ojuva, A. **Pulsed current processing of zeolites: consolidation behaviour, porosity and crystallinity**. Thesis, Stockholm University (2009).
- 68 J. Chisholm, Comparison of Quartz Standards for X-ray Diffraction Analysis: HSE A9950 (Sikron F600) and NIST SRM 1878. **The Annals of Occupational Hygiene** 49 (2005) 351–358 <https://doi.org/10.1093/annhyg/meh095>.

69 R. Zuo, G. Du, W. Yang, L. Liao, Z. Li, Mineralogical and chemical characteristics of a powder and purified quartz from Yunnan Province. **Open Geosciences** 8 (2016) 606–611. <https://doi.org/10.1515/geo-2016-0055>.

70 H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel** 86 (12-13) (2007) 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

71 G. Chu, J. Zhao, Y. Huang, D. Zhou, Y. Liu, M. Wu, H. Peng, Q. Zhao, B. Pan, C. E. W. Steinberg, Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. **Environmental Pollution** 240 (2018) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.003>.

72 N.M. Haimour, S. Emeish, Utilization of Date Stones for Production of Activated Carbon using Phosphoric Acid, **Waste Management** 26 (2006) 651–660. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.08.004>.

73 **Ficha de informações de segurança de produtos químicos - FISPQ.** Quimidrol, 2014.

74 J. C. P. Vaghetti, E. C. Lima, B. Royer, B. M. Cunha, N. F. Cardoso, J. L. Brasil, S. L. P. Dias, Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials** 162 (2009) 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.039>.

75 T. Calvete, E. C. Lima, N. F. Cardoso, S. L. P. Dias, F. A. Pavan, Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal** 155 (2009) 627–636. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.019>.

76 G. S. Reis, M. A. Adebayo, C. H. Sampaio, E. C. Lima, P. S. Thue, I. A. S. Brum, S. L. P. Dias, F. A. Pavan, Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions Using Sludge-Based Activated Carbons Prepared by Conventional Heating and Microwave-Assisted Pyrolysis. **Water, Air, & Soil Pollution** (2017) 228-33. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3202-7>.

77 Y. S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials** 136 (3) (2006) 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.

78 Y. Khambhaty, K. Mody, S. Basha, B. Jha, Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. **Chemical Engineering Journal** 145 (2009) 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.002>.

79 C. C. O Alves, A. S. Franca, L. S. Oliveira, Comparison of Microwave Assisted Thermo-Chemical Procedures in the Production of Adsorbents for Wastewater Treatment. **International Journal of Environmental Science and Development** 6 (12) (2015) 888-894. doi: 10.7763/IJESD.2015.V6.717.

- 80 X. Xie, H. Gao, X. Luo, T. Su, Y. Zhang, Z. Qin, Polyethyleneimine modified activated carbon for adsorption of Cd (II) in aqueous solution, **Journal of Environmental Chemical Engineering** 7 (2019) 2213-3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103183>.
- 81 P. Kumar, M. S. Chauhan, Adsorption of chromium (VI) from the synthetic aqueous solution using chemically modified dried water hyacinth roots. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 7 (2019) 103218. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103218>.
- 82 J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, **Journal of Hazardous Materials** 162 (2009) 616–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.
- 83 Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, Z. Wang, Y. Xia, L. Xia, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. **Chemical Engineering Research and Design** 91 (2013) 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>.
- 84 K.B. Fontana, E.S. Chaves, J.D.S. Sanchez, E.R.L.R. Watanabe, J.M.T.A. Pietrobelli, G.G. Lenzi, Ecotoxicology and Environmental Safety Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, **Ecotoxicology and Environmental Safety** 124 (2016) 329–336. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.11.012.
- 85 C. E. Zubieta, P. V. Messina, C. Luengo, M. Dennehy, O. Pieroni, P. C. Schulz, Reactive dyes removal by porous TiO₂-chitosan materials. **Journal of Hazardous Materials** 152 (2) (2008) 765–777. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.043>.
- 86 B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, J. C. P. Vaggetti, N. M. Simon, T. Calvete, R. C. Veses, Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials** 164 (2009) 1213–1222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.028>.
- 87 S. Banerjee, M. C. Chattopadhyaya, Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry** 10 (2017) S1629–S1638. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005>.
- 88 S. Wang, H. Li, Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. **Dyes and Pigments** 72 (2007) 308-314. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.09.005>.
- 89 C. C. O. Alves, A. S. Franca, L. S. Oliveira, Removal of phenylalanine from aqueous solutions with thermo-chemically modified corn cobs as adsorbents. **LWT - Food Science and Technology** 51 (2013) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.11.012>.

90 M. K. Amiri, A. Ghaemi, H. Arjomandi, Experimental, Kinetic, and Isothermal Modeling of Carbon Dioxide Adsorption with 13X Zeolite in a Fixed Bed Column. **Iranian Journal of Chemical Engineering**, 16 (1) (2019) 54-69.

91 A. L. Cazetta, A. M. M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita, M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal** 174 (2011) 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058>.

92 D. D. Do. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**, Imperial College Press, London, 1998.

93 G. L. Dotto, E. C. Lima, L. A. A. Pinto, Biosorption of food dyes onto spirulina platensis nanoparticles: equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology** 103 (2012) 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.038>.

94 J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, Q. Xu, Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal** 259 (2015) 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.101>.

95 R. Brion-Roby, J. Gagnon, S. Nosrati, J. Deschênes, B. Chabot, Adsorption and desorption of molybdenum (VI) in contaminated water using a chitosan sorbent. **Journal of Water Process Engineering** 23 (2018) 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.016>.

96 S. Liu, Cooperative adsorption on solid surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science** 450 (2015) 224–238. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.013>.

97 A. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials** 147 (2007) 381–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>.

98 S. Nazari, G. Rahimi, A. Khademi, J. Nezhad, Effectiveness of native and citric acid-enriched biochar of Chickpea straw in Cd and Pb sorption in an acidic soil, **Journal of Environmental Chemical Engineering** 7 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103064>.

99 D.S. C. H. Giles, T. H. Macewan, S. N. Nakhwa, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, **Journal Chemical Society** 846 (1960). doi: 10.1039/jr9600003973.

- 100 E. O. Silva, T. D. Andrade, E. B. Araujo, V. D. Santos, R. Zottis, A. R. F. Almeida, Utilização da palha de azevém moída, tratada com NaOH e H₃PO₄ como biomassa adsorvente. **Revista da 15ª Jornada de Pós-graduação e Pesquisa. Congrega Urcamp**, 15 (15) (2018) 221-235.
- 101 N. Nasuha, B. H. Hameed, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. **Chemical Engineering Journal** 166 (2011) 783–786. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.012>.
- 102 W. Zou, H. Bai, S. Gao, K. Li, Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode. **Korean Journal of Chemical Engineering** 30 (1) (2013) 111-122. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0096-y>.
- 103 T. Chahm, B. A. Martins, C. A. Rodrigues, Adsorption of methylene blue and crystal violet on low-cost adsorbent: waste fruits of *Rapanea ferruginea* (ethanol-treated and H₂SO₄-treated). **Environmental Earth Sciences** 77 (2018) 508. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7681-2>.
- 104 M. T. Yagub, T. K. Sen, M. Ang, Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder. **Environmental Earth Science** 71 (2014) 1507–1519. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2555-0>.
- 105 P. S. Kumar, M. Palaniyappan, M. Priyadharshini, A. M. Vignesh, A. Thanjiappan, P. S. A. Fernando, R. T. Ahmed, R. Srinath, Adsorption of Basic Dye onto Raw and Surface-modified Agricultural Waste. **Environmental Progress & Sustainable Energy** 33 (2014) 87-98. <https://doi.org/10.1002/ep.11756>.
- 106 A. A. Azzaz, S. Jellali, H. Akrouf, A. A. Assadi, L. Bousselmi, Optimization of a cationic dye removal by a chemically modified agriculture by-product using response surface methodology: biomasses characterization and adsorption properties. **Environmental Science and Pollution Research** 24 (2017) 9831–9846. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7698-6>.
- 107 W. L. L. Silva, P. Oliveira, Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena** 8 (9) (2012).
- 108 R. Han, L. Zhang, C. Song, M. Zhang, H. Zhu, L. Zhang, Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers** 79 (2010) 1140–1149. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.054>.
- 109 F. F. Avelar, M. L. Bianchi, M. Gonçalves, E. G. Mota, The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology** 101 (2010) 4639–4645. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.103>.
- 110 N.V. Sych, S.I. Trofymenko, O.I. Poddubnaya, M.M. Tsyba, V.I. Sapsay, D. O. Klymchuk, A. M. Puziy, Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid

activated carbon from corncob. **Applied Surface Science** 261 (2012) 75–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084>.

111 B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology** 99 (17) (2008) 8441–8444. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.053>.

112 Y. C. Sharma, Uma, A. S. K. Sinh, S. N. Upadhyay, Characterization and Adsorption Studies of *Cocos nucifera* L. Activated Carbon for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data** 55 (2010) 2662–2667. <https://doi.org/10.1021/je900937f>.

113 S. Mashhadi, H. Javadian, M. Ghasemi, T. A. Saleh, V. K. Gupta, Microwave-induced H₂SO₄ activation of activated carbon derived from rice agricultural wastes for sorption of methylene blue from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment** (2016) 1–14. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1119737>.

114 C. Djilani, R. Zaghdoudib, F. Djazi, B. Bouchekima, A. Lallam, A. Modarressi, M. Rogalski, Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** 53 (2015) 112–121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>.

115 M. C. Ncibi, R. Ranguin, M. J. Pintor, V. Jeanne-Rose, M. Sillanpää, S. Gaspard, Preparation and characterization of chemically activated carbons derived from Mediterranean *Posidonia oceanica* (L.) fibres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 109 (2014) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.010>.

116 S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource Technology** 99 (2008) 6214–6222. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.019>.

117 Y. C. Sharma, Uma, S. N. Upadhyay, Removal of a Cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir. **Energy & Fuels** 23 (2009) 2983–2988. <https://doi.org/10.1021/ef9001132>.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pelas bolsas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e do Programa de Desenvolvimento Acadêmico e pelos reagentes e instalações utilizadas. À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) pelo fornecimento da matéria-prima.

5 DISCUSSÃO

Neste trabalho foram utilizados como adsorventes a palha de azevém *in natura*, tratada com NaOH 20% (PT NaOH), tratada com H₃PO₄ 40% e 70% (PT 40 e PT 70), carvão ativado com NaOH 20% com pirólise na temperatura de 350°C (CA 350) e de 420°C (CA 420), carvão ativado com solução de H₃PO₄ 40% e 70% (CA 40 e CA 70), ambos com pirólise na temperatura de 500°C.

Os resultados da caracterização destes materiais demonstraram que os tratamentos ácidos e básicos da palha de azevém provocaram degradação de biopolímeros como a hemicelulose, celulose e lignina. Tal degradação, possivelmente, foi responsável pelo aumento da área de superfície dos adsorventes, o que proporcionou melhores resultados nos estudos adsortivos.

O tratamento alcalino provocou a remoção de parte da ligninas e exerceu maior efeito sobre a hemicelulose. O NaOH reage com o material de ligação da estrutura das fibras, provocando sua desfibrilação, ou seja, ele provoca a destruição da estrutura reticulada, separando as fibras em filamentos mais finos (MOHANTY; KHAN; HINRICHSEN, 2000; RAY *et al.*, 2001). Já, o ácido fosfórico é responsável por agir tanto na estrutura da celulose quanto da hemicelulose. Sua presença catalisa a hidrólise de ligações glucosídicas da celulose e hemicelulose, bem como cliva as ligações éter de arila em lignina, provocando muitas transformações como desidratação, degradação e condensação que causam a liberação de H₂O, CO, CO₂ e CH₄ (CHU *et al.*, 2018; ROSAS *et al.*, 2009; YAKOUT; EL-DEEN, 2016). Além disso, foi observado que o aumento da concentração de ácido provoca um aumento na degradação da celulose. Segundo Bansal *et al.* (2010), isto ocorre devido ao aumento da taxa de hidrólise da celulose. Essas decomposições dos polímeros da palha de azevém também foram demonstradas pelas análises de DRX nas Figuras 4 (artigo 1) e 3 (artigo 4). Os índices de cristalinidade da palha de azevém *in natura* e com os diferentes tratamentos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - índice de cristalinidade da palha de azevém *in natura* e tratada

Amostra	I _c (%)
<i>In natura</i>	48,70
PT NaOH	68,95
PT 40	39,70
PT 70	35,43

Fonte: Autora (2019)

A partir da Tabela 1, observa-se o aumento da cristalinidade da palha com o tratamento alcalino e sua diminuição com o tratamento ácido. Quanto maior foi a concentração do ácido, menor foi o valor de I_C . O I_C é calculado a partir da intensidade dos picos cristalinos das amostras e, nesse caso, tais picos correspondem a fase de celulose (RAHNAMA *et al.*, 2013). A PT NaOH apresentou uma redução na parte amorfa (remoção de hemiceluloses e lignina) e aumento do pico cristalino. As amostras tratadas com H_3PO_4 apresentaram a redução da cristalinidade em função da redução da força de algumas ligações de hidrogênio em regiões ordenadas que resultaram parcialmente na conversão para regiões desordenadas. O ácido proporciona a quebra das ligações intra e intermoleculares da fibra, com os grupos fosfato realizando o rompimento na estrutura cristalina da celulose (DAUD; KASSIM; SEENI, 2011; GAO *et al.*, 2010; WANROSLI; ROHAIZU; GHAZALI, 2011).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados para a capacidade de adsorção obtida experimentalmente para todos os adsorventes nos ensaios de cinética de adsorção.

Tabela 2 - Resultados obtidos experimentalmente para a q_e dos adsorventes produzidos

Amostra	q_e (mg/g)
<i>In natura</i>	7,28
PT NaOH	7,35
PT 40	7,40
PT 70	7,47
CA 350	7,01
CA 420	7,41
CA 40	7,19
CA 70	7,48

Fonte: Autora (2019)

Observa-se na Tabela 2 que os valores obtidos para todos os adsorventes testados ficaram em torno de 7 mg de corante por g de adsorvente. Isto ocorreu, possivelmente, devido ao fato de que praticamente todo o corante ficou retido no adsorvente em todos os casos, o que foi comprovado pelos valores elevados de eficiência de remoção.

Os ajustes dos modelos cinéticos indicaram que a transferência de massa ocorreu rapidamente, com predominância do transporte externo (convecção e difusão externa). Para todos os casos os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem apresentaram uma regressão significativa e, portanto, ambos podem

ser utilizados para descrever os experimentos. O modelo de difusão intrapartícula não foi significativo em nenhum dos casos, tendo em vista que este modelo rege o processos em que a etapa limitante da cinética de adsorção ocorre no interior dos poros do adsorvente e de forma mais lenta.

A partir dos ajustes dos modelos de isotermas de adsorção foram obtidas a máxima capacidade de adsorção do corante azul de metileno que pode ser realizada por cada adsorvente. Estes valores são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente

Adsorvente	q_{max} (mg/g)
<i>in natura</i>	28,7
PT NaOH	67,19
PT 40	80,79
PT 70	70,21
CA 420	25,73
CA 40	8,2
CA 70	53,32

Fonte: Autora (2019)

Na Tabela 3, pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos para as palhas de azevém tratadas, tanto com ácido quanto com a base. Nota-se que os tratamentos realizados foram efetivos para o aumento de q_{max} quando comparados ao valor obtido com o material *in natura*. Isto ocorreu devido ao possível aumento da área superficial dos adsorventes provocado pela degradação dos biopolímeros das fibras da palha de azevém. Os valores obtidos com os carvões foram inferiores aos obtidos com as palha tratadas, isto pode ter ocorrido em função dos poros dos carvões não terem sido completamente desobstruídos nas etapas de pirólise e lavagem. Porém, estes resultados podem ser melhorados a partir de um planejamento e otimização das condições de produção dos carvões. Os valores apresentados pelas palhas tratadas indicaram que estes materiais podem ser bons adsorventes para o corante azul de metileno.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para as caracterizações da palha de azevém *in natura*, bem como dos carvões ativados, em geral, ficaram dentro da faixa encontrada na literatura para estes materiais. O carvões produzidos com NaOH nas temperatura de 350°C e 420°C apresentaram áreas superficiais de 11,64 e 29,9 m²/g e rendimentos de aproximadamente 20%. Os carvões produzidos a partir da ativação com H₃PO₄ apresentaram áreas superficiais de 14,5 e 68,2 m²/g e rendimentos de 47,6 e 50,33%. As análises de TGA e DRX demonstraram que os tratamentos químicos tanto básico quanto ácido provocaram a degradação da hemicelulose da palha de azevém.

Para o estudos de adsorção, os valores de q_e para a cinética foram próximos a 7 mg/g. Para a palha de azevém *in natura*, tratada com NaOH e os carvões produzidos com ativante básico, os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foram adequados para descrever os experimentos, apresentando bons ajustes. Para as palhas tratadas e carvões produzidos com H₃PO₄, além desses modelos, o modelo de Avrami foi adequado e indicou que o processo segue múltiplas ordens cinéticas. O modelo de difusão intrapartícula não apresentou bom ajuste para nenhum adsorvente, visto que em todos os casos a adsorção ocorreu de maneira rápida.

A partir da isotermas de adsorção foi possível obter a capacidade máxima de adsorção para cada um dos adsorventes, onde os melhores resultados foram apresentados pelas palhas de azevém tratadas com NaOH e H₃PO₄. A PT NaOH apresentou um q_{max} de 67,19 mg/g e a PT 40 e PT 70 valores de 80,79 mg/g e 70,21 mg/g, respectivamente. Assim, foi possível constatar que as palhas de azevém tratadas apresentaram resultados promissores para a adsorção do azul de metileno.

Para os carvões ativados é interessante a realização da otimização das condições de processo visando a melhora de suas características e propriedades adsorptivas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que em trabalhos futuros sobre este tema sejam abordados os seguintes itens:

- a) Realizar planejamento experimental para otimização das condições de processo dos carvões ativados para os diferentes agentes ativantes, variando-se a razão de impregnação, concentração de solução, temperatura e tempo de pirólise;
- b) Realizar outras análises como MEV, FTIR e FRX;
- c) Realizar estudos de adsorção com a variação do pH;
- d) Realizar estudos de termodinâmica de adsorção;
- e) Produção de carvão ativado por meio de ativação física;
- f) Estudos cinéticos com variação da massa de adsorvente e concentração da solução;
- g) Realizar estudos de adsorção com outros contaminantes;
- h) Realizar estudos de potencial de carga zero.

REFERÊNCIAS

- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 113-123, 2000a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085249900070X>. Acesso em: 28 set. 2017.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 103-112, 2000b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085249990069X>. Acesso em: 28 set. 2017.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285–294, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586600002124>. Acesso em: 01 dez. 2017.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003295920400158X>. Acesso em: 03 dez. 2017.
- AKSU, Z.; ERTUGRUL, S.; DONMEZ, G. Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 474–481, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710000501>. Acesso em: 15 out. 2017.
- ALCÂNTARA, M.R. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol19No3_320_v19_n3_17.pdf?agreq=A%20qu%C3%ADmica%20do%20processamento%20t%C3%AAtil&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq. Acesso em: 15 out. 2017.
- ALJEBOREE, A.M.; ALSHIRIFI, A.N.; ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10 p. S3381–S3393, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214000239>. Acesso em: 15 abr. 2018.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v. 56, p. 39-50, 1989. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0269749189901206>. Acesso em: 11 out. 2017.

ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 322–328, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408012065>. Acesso em: 21 jan. 2018.

ALVES, C. C. O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, MG. 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-8Z7PQF>. Acesso em: 25 maio 2018.

ATTIA, A. A.; GIRGIS, B. S.; FATHY, N. A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 282 – 289, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720806003676>. Acesso em: 10 maio 2018.

AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativados**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, MG. 2008. Disponível em: http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/1953/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Utiliza%C3%A7%C3%A3o%20de%20fibras%20de%20pia%C3%A7ava%20%28Attalea%20funifera%29%20na%20prepara%C3%A7%C3%A3o%20de%20carv%C3%B5es%20ativados.pdf. Acesso em: 10 nov. 2017.

ALVIM, M.J.; OLIVEIRA, J.G.; RAMALHO, G.; PACHECO, M. E.; GUIMARÃES, R. B. Influência do pasto de azevém (*Lolium multiflorum*) na produção de leite de vacas mestiças na região do Alto Paraíba, Minas Gerais. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, 24. Brasília, DF. **Anais [...]** Viçosa, p.221, 1987.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. 2009. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.pucRio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1>. Acesso em: 08 fev. 2018.

ARIM, A. L. **Análise da secagem de sementes de mamão formosa (*Carica papaya* L.) utilizadas na adsorção do corante vermelho do congo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, RS. 2014. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNIP_c014d363adebba183f061cec481ff38e. Acesso em: 02 jun. 2018.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2-3, p. 189–195, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181103005754>. Acesso em: 13 maio. 2018.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979704003169>. Acesso em: 22 maio. 2018.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, SC. 2006. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/FURB_e20bc50f8b5423aaaaeed960b9645b085. Acesso em: 22 nov. 2017.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: Taylor & Francis Group LLC, 2005.

BANSAL, P.; HALL, M.; REALFF, M. J.; LEE, J. H.; BOMMARIUS, A. Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. **Bioresource Technology**, v.101, p. 4461–4471, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.068>. Acesso em: 22 maio 2019.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S.; MARTIN, E. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB, 2009. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/guia_textil.pdf. Acesso em: 28 out. 2017.

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. Dissertação (Mestrado em Profissional em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PR. 2015. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1386/1/LD_PPGTAL_M_Boligon%2C%20Jacqueline_2015.pdf. Acesso em: 20 ago. 2018.

BORAH, L.; GOSWAMI, M.; PHUKAN, P. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste : Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1018–1028, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343715000317>. Acesso em: 11 mar. 2019.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, SP. 2006. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/267400>. Acesso em: 11 mar. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 237**, Brasília, DF, 1997, 10p. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>. Acesso em: 11 jan. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 11 jan. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**. Brasília, DF, 2011, 8p. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 11 jan. 2018.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 627–636, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709005907>. Acesso em: 05 maio 2019.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; RIBEIRO, E. S. Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons. **CLEAN – Soil, Air, Water** v.38, n. (5–6), p. 521–532, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/clen.201000027>. Acesso em: 05 maio 2019.

CALVETE, T. **Casca de pinhão - *in natura* e carvão ativo - Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2011. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/30849>. Acesso em: 25 fev. 2018.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal da Paraíba, PB. 2009. Disponível em: file:///C:/Users/Elenara/Downloads/Tese_Karina_B_Cambuim.pdf. Acesso em: 13 nov. 2017.

CARÂMBULA, M. **Producción y manejo de pasturas sembradas**. 1. ed. Montevideo: Hemisferio Sur, 1977.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, PR. 2011. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/25693>. Acesso em: 03 mar. 2018.

CARVALHO, P. C. F.; SANTOS, D. T.; GONÇALVES, E. N.; MORAES, A. de; NABINGER, C. **Forrageiras de clima temperado**. Brasília: EMBRAPA, 2010.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP. 2010. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29082011-102142/pt-br.php>. Acesso em: 07 abr. 2018.

CAZETTA, A. L., VARGAS, A. M. M., NOGAMI, E. M., KUNITA, M. H., GUILHERME, M. R., MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; MORAES, J. C. G.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174 (1), p. 117–125, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711010163>. Acesso em: 18 maio 2018.

CHEQUER, F. M. D. **Utilização do Teste de Micronúcleo na avaliação da toxicidade dos azo corantes Disperse Red 1, Disperse Orange 1 e Disperse Red 13**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade de São Paulo, SP. 2008. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60134/tde-14092008-235513/pt-br.php>. Acesso em: 06 Abr. 2018.

CHERIFI, H.; FATIHA, B.; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 52–59, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433213009537>. Acesso em: 26 Jun. 2018.

CHU, G.; ZHAO, J.; HUANG, Y.; ZHOU, D.; LIU, Y.; WU, M.; PENG, H.; ZHAO, Q.; PAN, B.; STEINBERG, C. E. W. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. **Environmental Pollution**, v. 240, p.1-9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.003>. Acesso em: 10 set. 2019.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 2003. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/86346/192226.pdf?sequence>. Acesso em: 12 Jun. 2018.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JUNIOR, A. C. G.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Science**, v. 3, p. 291–317, 2014. Disponível em: <http://www.dca.uem.br/V3NE/21.pdf>. Acesso em: 17 maio 2018.

COLES, C. A.; YONG, R. N. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. **Engineering Geology**, v. 85, n. 1–2, p. 19–25, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013795206000615>. Acesso em: 17 maio 2018.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

DAUD, W. R. W; KASSIM, M. H. M.; SEENI, A. Cellulose phosphate from oil palm biomass as potential biomaterials. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1719-1740, 2011. Disponível em: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_2_1719_Wanrosli_Cellulose_Phosphate_Oil_Palm_Biomass. Acesso em: 17 maio 2019.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 326– 334, 2011. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711007261>. Acesso em: 20 maio 2018.

DIAS, P. S. **Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, BA. 2013. Disponível em: <http://www2.uesb.br/ppg/ppgca/wp-content/uploads/2017/11/DISSERTACAO-21-06-2013.pdf>. Acesso em: 21 maio 2018.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DONOHUE, M. D. U.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 76-77, p. 137–152, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186869800044X>. Acesso em: 15 maio 2018.

DUTTA, B. K. **Principles of mass transfer and separation processes**. New-Delhi: PKI Learning Private Limited, 2009. *E-book*. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cjce.20228> Acesso em: 27 maio 2018.

EL-HENDAWY, A. A.; SAMRA, S.E.; GIRGIS, B.S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209–221, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775700006828>. Acesso em: 02 mar. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States), 2005. Disponível em: <https://www.epa.gov/laws-regulations>. Acesso em: 08 dez. 2017.

EREN, E. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 88–93, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408016427?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mar. 2018.

EVERETT D H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 577–638, 1972. Disponível em: <https://sci-hub.tw/https://doi.org/10.1351/pac197231040577>. Acesso em: 23 jun 2018.

FABRÍCIO, T. N. R.; BRAGA, M. A.; GOMES, T. R. S.; VASCONCELOS, A. K. P.; AQUINO, M. D.; ARAÚJO, R. Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de *geobacillus stearothermophilus* com corante azul de metileno. In: V Congresso norte-nordeste de pesquisa e inovação- IFAL, 2010, Maceió. **Anais...** 2010. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/PRODU%C3%87%C3%83O-DE-BIOSSURFACTANTE-E-BIODEGRADA%C3%87%C3%83O-NO-DE-Fabr%C3%ADcio-Braga/d3f4e09aaef2c71db77ff071ac14caf421b70fa3>. Acesso em: 08 fev. 2018.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438940800928X>. Acesso em: 22 mar. 2018.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, PB. 2008. Disponível em: [file:///C:/Users/Elenara/Downloads/Tese_Fabiana_L_Fernandes%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Elenara/Downloads/Tese_Fabiana_L_Fernandes%20(1).pdf). Acesso em: 02 maio 2018.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102154>. Acesso em: 05 maio 2018.

FERREIRA, P. C. **Remoção de corantes de efluente têxtil por zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante e avaliação dos efeitos tóxicos**. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP. 2015. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-17112015-095220/en.php>. Acesso em: 17 maio 2018.

FIGUEIREDO, P. L. M. **Adsorção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em carvões ativadas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2012. Disponível em: <https://run.unl.pt/handle/10362/9123>. Acesso em: 03 jul. 2018.

Ficha de informações de segurança de produtos químicos. Isofar, 2013. Disponível em: <http://isofar.com.br/material/FISPQ%20Azul%20de%20Metileno%20para%20Microscopia%20%28C.I.%2052015%29%20Ref%20060.pdf> Acesso em: 21 set. 2017.

FLORES, R. A. **Avaliação e seleção de azevém anual (*Lolium multiflorum* L.)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2006. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/8666>. Acesso em: 03 set. 2017.

FONTANA, K.B.; CHAVES, E.S.; SANCHEZ, J.D.S.; WATANABE, E.R.L.R.; PIETROBELLI, J.M.T.A.; LENZI, G.G. Ecotoxicology and Environmental Safety Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.124 p.329–336, 2016. Disponível em: <http://europepmc.org/abstract/med/26590694>. Acesso em: 20 set. 2018.

FONTANELI, R. S.; SANTOS, H. P.; FONTANELI, R. S. **Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária-Floresta na Região sul-brasileira**. 2. ed. Brasília: EMBRAPA, 2012. *E-Book*. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/119972/1/LV2012forrageirasparaintegracaoFontaneli.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2017.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>. Acesso em: 23 fev. 2018.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953– 971, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004000340>. Acesso em: 22 abr. 2018.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, B. **Princípios de Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1982.

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados: o exemplo da contaminação da bacia do rio ribeira de iguape por chumbo e metais associados**. 2004. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) - Universidade de São Paulo, SP. 2004. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44134/tde-01122004-122248/pt-br.php>. Acesso em: 28 abr. 2018.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 2002. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/84344>. Acesso em: 22 abr. 2018.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v.57, p. 358–471, 1906. Disponível em: <https://scihub.tw/10.1063/1.1746922>. Acesso em: 30 maio 2018.

FU, Y; VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. **Bioresource technology**, v. 59, p. 251 – 262, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401000281>. Acesso em: 26 mar. 2018.

FU, J.; CHEN, Z.; WANG, M.; LIU, S.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; HAN, R.; XU, Q. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis.

Chemical Engineering Journal v.259, p.53–61, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714010055>. Acesso em: 19 jul. 2018.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. **Orbital the Eletronic Journal of Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 49-63, 2009. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2009/14902.pdf>. Acesso em: 02 abr. 2018.

GAO, C.; XIONG, G. Y.; LUO, H. L.; REN, K. J.; HUANG, Y.; WAN, Y. Z. Dynamic interaction between the growing Ca–P minerals and bacterial cellulose nanofibers during early biomineralization process. **Cellulose** v.17, p. 365–373, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9371-4>. Acesso em: 06 abr. 2019.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias**. México: CECSA, 1998.

GERDES, L. **Introdução de uma mistura de três espécies forrageiras de inverno em pastagem irrigada de capim-aruaana**. 2003. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, SP. 2003. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11139/tde-05012004-153828/publico/luciana.pdf>. Acesso em: 09 set. 2017.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960. Disponível em: <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20WC/PDF/J%20Che%20Soc60,%203973.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2018.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. N. A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, n. 2, p. 105–117, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181101004814>. Acesso em: 15 jul. 2018.

GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies** v.9, p. 10–40, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993715300221>. Acesso em: 10 ago. 2019.

GONG, R.; LI, M.; YANG, C.; SUN, Y.; CHEN, J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. B121, p. 247–250, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438940500066X>. Acesso em: 17 mar. 2018.

GONG, R.; JIN, Y.; CHEN, J.; HU, Y.; SUN, J. Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 332-337, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720806000283>. Acesso em: 17 mar. 2018.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542007000500017. Acesso em: 15 fev. 2018.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2018.

GUERREIRO, M. C.; DESTRO, P.; dos SANTOS, V. C.; BRUM, S. S. Produção de carvão ativado a partir dos resíduos da colheita do feijão (palha de feijão). In.: 32ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2009, Fortaleza - CE. **Anais...** 2009. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1980-1.pdf>. Acesso em: 03 dez. 2017.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 12–19, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181106004288>. Acesso em: 08 set. 2018.

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S. Utilization of Date Stones for Production of Activated Carbon using Phosphoric Acid. **Waste Management**, v. 26, n. 6, p. 651–660, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X05002175>. Acesso em: 12 abr. 2018.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140–1149, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709006122>. Acesso em: 07 out. 2018.

HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control system**. New York: McGraw-Hill, 1997.

HSING, T. Y.; PAULA, N. F. Produção e caracterização de carvão ativado de quatro espécies de bambu. In.: In: IV SEMANA TECNOLÓGICA DO CURSO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DO JABOTICABAL. **Anais...** 2011. Ciência e Tecnologia: FATEC - JB, v. 3. 2011.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, Vol. 59, No. 1, p. 171-177, 2004. Disponível em: <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/Publications/PDF/Scientometrics59,%20171.pdf>. Acesso em: 09 ago. 2018.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389406000021>. Acesso em: 13 jul. 2018.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, Part B, p. 332-340, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582098707657>. Acesso em: 18 maio 2018.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>. Acesso em: 18 maio 2018.

HO, Y.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171–193, 1999b. Disponível em: [https://sci-hub.tw/10.1016/s0921-3449\(98\)00053-6](https://sci-hub.tw/10.1016/s0921-3449(98)00053-6). Acesso em: 28 fev. 2018.

HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de Corantes reativos têxteis**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR. 2013. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/1832>. Acesso em: 19 jun. 2018.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R. L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, n. 1–3, p. 191–199, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092775701010044>. Acesso em: 20 ago. 2018.

KACHA, S. DERRICHE, Z., ELMALEH S. Equilibrium and Kinetics of Color Removal from Dye Solutions with Bentonite and Polyaluminum Hydroxide. **Water Environment Research**, v. 75, n. 1, p. 15 - 20, 2003. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12683459>. Acesso em: 11 fev. 2018.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 25-40, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720801000560>. Acesso em: 09 mar. 2018.

KIMURA, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. 2001. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 2001. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/82106>. Acesso em: 06 fev. 2018.

KONICKI, W.; SIBERA, D.; MIJOWSKA, E.; LENDZION-BIELUN, Z.; NARKIEWICZ, U. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, p.152–160, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.021>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979713001653>. Acesso em: 11 nov. 2018.

KRONING, A. B.; PEDRA, W. U.; COSTA, O. A. D.; BRONDANI, W. C.; COELHO, R. A. T.; FERREIRA, O. G. L. Produtividade de azevém em terras baixas do Litoral Sul do Rio Grande do Sul. **Cadernos de Agroecologia**, v. 9, n. 2, 2014. Disponível em: <http://revistas.aba-agroecologia.org.br/index.php/cad/article/view/15864>. Acesso em: 18 set. 2017.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100014. Acesso em: 07 fev. 2018.

LAASRI L.; ELAMRANI M. K.; CHERKAOUI, O. Removal of Two Cationic Dyes from a Textile Effluent by Filtration-Adsorption on Wood Sawdust. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 14, n. 4, p. 237-240, 2007. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1065/espr2006.08.331>. Acesso em: 05 ago. 2018.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar** v. 24 p.1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 16 maio 2018.

LATA, H.; GARG, V.K.; GUPTA, R.K. Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using Parthenium hysterophorus: An agricultural waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 653 – 658, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720806001331>. Acesso em: 04 out. 2018.

LEGROURI, K.; KHOUYAB, E.; EZZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN, R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. B118, p. 259–263, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389404005643>. Acesso em: 24 jul. 2018.

LILLO-RÓDENAS, M.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. **Carbon**, v. 41, n. 2, p. 267–275, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622302002798>. Acesso em: 09 dez. 2017.

LIN, Y.; TENG, H. Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, n. 2, p.167–174, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181102003803>. Acesso em: 15 set. 2018.

LUCCA-FILHO, O. A.; PORTO, M. D. M.; MAIA, M. S. Fungos em sementes de azevém-anual (*Lolium multiflorum* Lam.) e seus efeitos no estabelecimento da pastagem. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 21, n. 2, p.142-147, 1999. <https://docplayer.com.br/30503752-Fungos-em-sementes-de-azevem-anual-lolium-multiflorum-lam-e-seus-efeitos-no-estabelecimento-da-pastagem-1.html>. Acesso em: 17 out. 2017.

LUSSIER, M. G.; SHULL, J. C.; MILLER, D. J. Activated carbon from cherry stones. **Carbon**, v. 32, n. 8, p. 1493-1498, 1994. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008622394901449>. Acesso em: 26 jun. 2018.

MACEDO, J. S.; COSTA JÚNIOR, N. B.; ALMEIDA, L. E.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; GIMENEZ, I. F.; CARREÑO, N. L.V.; BARRETO, L. S. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 515–522, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979706000270>. Acesso em: 09 nov. 2018.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (*cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, PB. 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/5539/1/arquivototal.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2018.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1 Ed. Elsevier Science & Technology Books, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780080444635/activated-carbon#book-description>. Acesso em: 05 jul. 2018.

MAVINKATTIMATH R G, KODIALBAIL V S, GOVINDAN S. Simultaneous adsorption of Remazol brilliant blue and Disperse orange dyes on red mud and isotherms for the mixed dye system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 23, p. 18912-18925, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-017-9278-9>. Acesso em: 23 jul. 2018.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th edition, New York: McGraw – Hill International, 1993.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Use-of-adsorbents-for-the-removal-of-pollutants-McKay/12c9c6cec6a3e9e5d4784264a09e84b48599fce3>. Acesso em: 28 jul. 2018.

MCMURRY, J. **Química orgânica**. v. 1, 4^o Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MENEZES, M. L. Remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, PR. 2010. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=169578. Acesso em: 12 jun. 2018.

MITIDIERI, J. **Manual de gramíneas e leguminosas para pastos tropicais**. São Paulo: Nobel, 1983.

MOHANTY, A. K.; KHAN, M. A.; HINRICHSEN, G. Influence of Chemical Surface Modification on the Properties of Biodegradable Jute Fabrics-Polyester Amide Composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 31, n. 2, p. 143-150, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00057-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00057-3). Acesso em: 20 ago. 2019.

MORAES, A.; PELISSARI, A.; ALVES, S.J.; CARVALHO, P.C.F. Integração Lavoura-Pecuária no Sul do Brasil. In: ENCONTRO DE INTEGRAÇÃO LAVOURA-PECUÁRIA NO SUL DO BRASIL. **Anais [...]** Pato Branco: Imprepele Gráfica e Editora Ltda, p. 3-42, 2002.

MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon Materials as Adsorbents for the Removal of Pollutants from the Aqueous Phase. **MRS Bulletin**, v. 26, n. 11, p. 890–894, 2001. Disponível em: <https://sci-hub.tw/10.1557/mrs2001.230>. Acesso em: 25 jul. 2018.

MOSER, L. E.; HOVELAND, C. S. **Cool Season Forage Grasses**. Madison: ASA, CSA, and ASSA, 1996.

MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. **Current Science**, v. 61, n. 6, p. 379-385, 1991. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/24095078?seq=1>. Acesso em: 27 jun. 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Ceará: UFC, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 12 ago. 2018.

NASUHA N.; HAMEED B.H., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 783–786, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471001096X>. Acesso em: 16 ago. 2018.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000. Disponível em: <http://submission.quimicanova.sbgq.org.br/qn/qnol/2000/vol23n6/15.pdf>. Acesso em: 05 maio 2018.

OLIVEIRA, D. P. **Corantes como importante classe de contaminantes ambientais - um estudo de caso**. 2005. Tese (Doutorado em Toxicologia e Análises Toxicológicas) - Universidade de São Paulo, SP. 2005. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9141/tde-18092007-101040/pt-br.php>. Acesso em: 19 fev. 2018.

OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, PR. 2006. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetaileObraForm.do?select_action=&co_obra=92573. Acesso em: 14 fev. 2018.

OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Maringá, PR. 2007. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetaileObraForm.do?select_action=&co_obra=92698. Acesso em: 18 abr. 2018.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0366-69132013000200021&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 30 maio 2018.

ÖNAL, Y.; AKMIL-BASAR, C.; SARICI-ÖZDEMİR, Ç.; ERDOĞAN, S. Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1-2, p.138–143, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389406008934>. Acesso em: 13 jan. 2018.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 39–46, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002197970400311X>. Acesso em: 06 set. 2018.

PALMIERI, G.; CENNAMO, G.; SANNIA, G. Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 36, n. 1, p. 17–24, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141022904002960>. Acesso em: 28 fev. 2018.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347-352, 2015. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522015000300347&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 04 jul. 2018.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A. C.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 2, p. 256–266, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720805002822>. Acesso em: 29 abr. 2018.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, n. 29, p. 98-106, 2013. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>. Acesso em: 15 jan. 2018.

PEREIRA, P. B. **Adsorvente obtido de fonte renovável industrial para diminuição da DQO em efluentes**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2014. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/134179>. Acesso em: 08 jul. 2018.

PERES, W. B. **Incrustamento em sementes de azevém anual (*Iolium multiflorum* Lam.): características físicas e qualidade fisiológica**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Pelotas, RS. 2010. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFPL_537f58f1ba3d5433fac26421193ab2f9. Acesso em: 17 mar. 2018.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 2003. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/85622>. Acesso em: 02 abr. 2018.

PHAN, N. H.; RIO, S.; FAUR, C.; COQ, L. L.; CLOIREC, P. L.; NGUYEN, T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v. 44, p. 2569–2577, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622306003150>. Acesso em: 01 set. 2018.

PINTO, M. V. S. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) para avaliar o processo de adsorção de uma solução de Cu (II)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, PA. 2011. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/4643>. Acesso em: 24 fev. 2018.

PROGRAMA DE INTERNACIONALIZAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE MODA BRASILEIRA. Disponível em: <http://www.texbrasil.com.br>. Acesso em: 09 set. 2017

POGGERE, P. A.; DAVIS, R.; MONTANHER, S. F.; LOBO, V. S. Azul de Metileno: Propriedades e tratamentos. In: III ENCONTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 2011, Toledo – PR. **Anais [...]**, 2011. Disponível em: [http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endictencontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iiiendict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO S.pdf](http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endictencontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iiiendict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO%20S.pdf). Acesso em: 09 set. 2017.

RAHNAMA, N.; FOO, H. L.; SHAH, U. K.; ARIFF, A. Effect of Alkali Pretreatment of Rice Straw on Cellulase and Xylanase Production by Local *Trichoderma harzianum* SNRS3 under Solid State Fermentation. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2881-2896, 2013. Disponível em: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_08_2_2881_Rahnama_Alkali_Pretreatment_Rice_Straw. Acesso em: 05 mar. 2019.

RAJAGURU, P.; FAIRBAIRN, L. J.; ASHBY, J.; WILLINGTON, M. A.; TURNER, S.; WOOLFORD, L. A.; CHINNASAMY, N.; RAFFERTY, J. A. Genotoxicity studies on the azo dye Direct Red 2 using the in vivo mouse bone marrow micronucleus test. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 444, n. 1, p. 175–180, 1999. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10477352>. Acesso em: 12 abr. 2018.

RAY, D.; SARKAR, B. K.; RANA, A. K.; BOSE, N. R. The Mechanical Properties of Vinylester Resin Matrix Composites Reinforced With Alkali-Treated Jute Fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 31, n. 1, p. 119-127, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00101-9). Acesso em: 15 set. 2019.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150576a611>. Acesso em: 13 ago. 2018.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 271–294, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868698000499>. Acesso em: 16 maio 2018.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbón Activado: Estructura, Preparación y Aplicaciones. **Revista Uniandes**, n. 1, p. 54–63, 2005. Disponível em: <https://repositorio.uniandes.edu.co/handle/1992/4940>. Acesso em: 29 jul. 2018.

ROMBALDO, C. F. S.; LISBOA, A. C. L.; MENDEZ, M. O. A; COUTINHO, A. R. Brazilian natural fiber (jute) as raw material for activated carbon production. **Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 4, p. 2137-2144, 2014a. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0001-37652014000402137. Acesso em: 27 maio 2018.

ROMBALDO, C. F. S.; LISBOA, A. C. L.; MENDEZ, M. O. A; COUTINHO, A. R. Estudo estatístico da produção de carvão ativado a partir das fibras de sisal. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, Florianópolis- SC. 2014b. **Anais...** Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/estudo-estatstico-da-produo-de-carvo-ativado-a-partir-das-fibras-de-sisal-18421>. Acesso em: 15 abr. 2018.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 70, n. 2, p. 157–164, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479703002032>. Acesso em: 04 ago. 2018.

ROSAS, J. M.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. **Fuel**, v. 88, p. 19–26, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108003177>. Acesso em: 27 ago. 2018.

ROY, G. M. **Activated Carbon, Applications in the Food and Pharmaceutical Industries**. Lancaster – Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1995. Disponível em: <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US9604509>. Acesso em: 19 set. 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption process**. New York: Wiley, 1984.

SÁ, M. M. A. M. **Aplicação de β -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Têxtil) - Universidade do Minho, Portugal. 2008. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/9478>. Acesso em: 08 fev. 2018.

SAI, S. P. M.; KRISHNAIAH, K. Development of the Pore-Size Distribution in Activated Carbon Produced from Coconut Shell Char in a Fluidized-Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 51–60, 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0400090>. Acesso em: 12 maio 2018.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p.1–13, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916411006333>. Acesso em: 18 mar. 2018.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17204423>. Acesso em: 17 jun. 2018.

SANTOS, M. M. M.; SILVA, J. J.; dos SANTOS, J. H. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de palha do coqueiro para adsorção de fenol de soluções aquosas. In.: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, Florianópolis - SC. **Anais [...]**, 2014. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/avaliacao-do-uso-de-carvo-ativado-preparado-a-partir-de-palha-do-coqueiro-para-adsoro-de-fenol-de-solues-aquosas-17816>. Acesso em: 19 jul. 2018.

SATYANARAYANA, J.; MURTHY, G. S.; SASIDHAR, P. Adsorption studies of caesium on zirconium molybdoarsenate (ZrMAs). **Waste Management**, v. 19, n. 6, p. 427–432, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X99002007>. Acesso em: 11 set. 2018.

SCHETTINO JUNIOR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700031. Acesso em: 18 mar. 2018.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR. 2008. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNIOESTE-1_644b632f8073bcee456862ab7a0dc86e. Acesso em: 15 jan. 2018.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 78–82, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979704009270>. Acesso em: 20 jul. 2018.

SILVA, R. P. **Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioissorvente em reatores contínuos**. 2012. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal da Paraíba, PB. 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/7072>. Acesso em: 18 jul. 2018.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 2012. Disponível em: <https://www.scientiaplenu.org.br/sp/article/view/831/570>. Acesso em: 08 mar. 2018.

SILVESTRE-ALBERO, A.; SILVESTRE-ALBERO, J.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 1 - 2, p. 62 - 68, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181108005453>. Acesso em: 14 ago. 2018.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/IUPAC/iupac.57.0007>. Acesso em: 13 abr. 2018.

SINGH, D.K.; SRIVASTAVA, B. Removal of basic dyes from aqueous solutions by chemically treated Psidium guyava leaves. **Indian Journal Environmental Health**, v. 41, p. 333–345, 1999. Disponível em: https://pdfs.semanticscholar.org/63ca/f1b900fe0e14dc83433e300f93cf4957aa63.pdf?_ga=2.163536575.2058405712.1582815253-1359247247.1582815253. Acesso em: 03 set. 2018.

SINGH, S.; RAI, B. N.; RAI, L. C. Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 12, p. 1205–1213, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959201001601>. Acesso em: 12 ago. 2018.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1746922>. Acesso em: 05 ago. 2018.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 1024–1026, 1950. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1747848>. Acesso em: 05 ago. 2018.

SITE, A. D. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, 2001. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1347984>. Acesso em: 15 jun. 2018.

SOARES, Á. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, SP. 2001. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/277548/1/Soares_AlvaroGuedes_D.pdf. Acesso em: 27 jul. 2018.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 1998. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/77807>. Acesso em: 03 set. 2018.

SYCH, N.V.; TROFYMENKO, S.I.; PODDUBNAYA, O.I.; TSYBA, M.M.; SAPSAY, V.I.; KLYMCHUK, D.O.; PUZIY, A.M. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid Activated carbon from corncob. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 75– 82, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433212012809>. Acesso em: 22 ago. 2018.

TÓTH, J. State Equations of the Solid-gas Interface Layers. **Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae**, v. 69, p. 311-328, 1971. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979781900503>. Acesso em: 28 set. 2018.

UNIVERSOAGRO. il. Color. Disponível em: <http://www.uagro.com.br/editorias/agricultura/outros/2013/04/15/agricultores-iniciam-plantio-de-aveia-e-azevem.html>. Acesso em: 04 jul. 2018.

VALDIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90–100, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979705000081>. Acesso em: 21 mar. 2018.

VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CUNHA, B. M.; CARDOSO, N. F.; BRASIL, J. L.; DIAS, S. L. P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials** v.162, p. 270–280, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18565650>. Acesso em: 12 nov. 2018.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. 2007. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=10607@1>. Acesso em: 10 fev. 2018.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p.722–730, 2011. Disponível em: <https://www.science-direct.com/science/article/pii/S1385894711001112>. Acesso em: 03 nov. 2018.

VASCONCELOS, A. K. P.; AQUINO, M. D.; FABRÍCIO, T. N.; BRAGA, M. A.; LIMA, I. S.; ARAÚJO, R. S. A biodegradação de corantes têxteis associada ao cultivo de *geobacillus Stearothermophilus*: uma alterenativa para produção de biossurfactante. **Revista AIDS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: investigación, desarrollo y práctica**, v. 6. n. 1, p. 49-61, 2013. Disponível em: <http://www.revistas.unam.mx/index.php/aidis/article/view/36964>. Acesso em: 22 ago. 2018.

VIEIRA, F. C.; REIS, J. V.; OLIVEIRA, M. A.; MACHADO, A. R. T. Raiz do capim vetiver: uma fonte alternativa para a produção de carvão ativado. In.: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2016, Montes Claros - MG. **Anais [...]**, 2016. Disponível em: <https://www.ifnmg.edu.br/arquivos/2016/proppi/sic/resumos/8e38fc23-9e61-491a-b46b-75d96d26e285.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2018.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharias Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WANROSLI, W. D.; ROHAIZU, R.; GHAZALI, A. Synthesis and characterization of cellulose phosphate from oil palm empty fruit bunches microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 262–267, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.032>. Acesso em: 19 jun. 2019.

WEBLEY, P. A.; SUN, Y. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 883–892, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710005644>. Acesso em: 17 ago. 2018.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. **Carbon**, v. 27, n. 1, p. 13–22, 1989. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008622389901528>. Acesso em: 21 ago. 2018.

YAKOUT, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1155–S1162, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>. Acesso em: 17 jul. 2019.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. 2001. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=EF073AC83B6FCA4D614BEAE1CCDC11E2>. Acesso em: 23 set. 2018.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979705001037>. Acesso em: 18 out. 2018.

YU, J.; WANG, L.; CHI, R.; ZHANG, Y.; XU, Z.; GUO, J. A simple method to prepare magnetic modified beer yeast and its application for cationic dye adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 543–551, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-0903-3>. Acesso em: 15 jun. 2018.

ZHANG, C.; QU, Y.; LI, F.; BO, X.; LIU, G.; ZHOU, Q. Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 146–152, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19395160>. Acesso em: 06 out. 2018.

ZHANG, C.; GENG, Z.; CAI, M.; ZHANG, J.; LIU, X.; XIN, H.; MA, J. Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9243–9250, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319913012111>. Acesso em: 02 mar. 2018.

ZHU, G.; DENG, X.; HOU, M.; SUNA, K.; ZHANG, Y.; LI, P.; LIANG, F. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. **Fuel Processing Technology**, v. 144, p. 255–261, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016300078>. Acesso em: 10 mar. 2019.

ZOLLINGER, H. **Color–Chemistry–Synthesis: Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 3 ed. New York: VCH Publishers, 1987.

ZOGORSKY, J. S.; FAUST, S. D.; HASS JUNIOR, J. H. The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 55, n. 2, p. 329–341, 1976. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979776900412>. Acesso em: 22 nov. 2017.

ANEXO



Proippex
(Ediurcamp)
ediurcamp@urcamp.edu.br

Declaração

Declaro para os devidos fins, que os artigos intitulados " Utilização da palha de azevém moída, tratada com NaOH e H₃PO₄ como biomassa adsorvente" e " Produção de carvão ativado a partir da palha de azevém para adsorção de corante têxtil", publicados na Revista da Jornada de Pós Graduação e Pesquisa de 2018, podem ser utilizados como anexo na Dissertação de Mestrado, da autora dos mesmos Elenara Oliveira da Silva, submetida ao programa de Pós graduação em Engenharia – Unipampa/Alegrete.

Atenciosamente,

Bagé, 13 de fevereiro de 2020


Dra. Ana Claudia Huber - Editora Chefe


Dra. Clárisse Ismerio - Editora Auxiliar

Campus Bagé - Av. Tupy Silveira, 2099. Fone(53) 3242-8244- Bagé - 96400-110
Campus Alegrete - Praça Getúlio Vargas, 47. Fone (55)3422-3318 - Alegrete - 97542-570
Campus Dom Pedrito - BR 293 Km 238. Fone (53) 3243-1080 - Dom Pedrito - 96500-000
Campus Sant'Ana do Livramento - Av. Daltro Filho, 2557. Fone (55) 3243-1080. Sant'Ana do Livramento - 97574-360
Campus São Gabriel - Corredor da Reúna, BR 290 Km 420. Fone (55) 3232-1629. São Gabriel - 97300-000