

APLICAÇÃO DA PALHA DE AZEVÉM (*Lolium multiflorum* Lam.) TRATADA PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

E. O. da Silva¹; T. D. Andrade², M. C. dos Santos², E. B. de Araujo², F. P. Guterres¹;
R. Zottis², A. R. F. de Almeida^{1,2}

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – Universidade Federal do Pampa, Alegrete – RS, Brasil

2 – Engenharia Química – Universidade Federal do Pampa, Bagé – RS, Brasil

RESUMO – O presente trabalho objetivou a utilização da palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) tratada com NaOH e com ZnCl₂ como adsorvente para o corante têxtil azul de metileno. A palha foi tratada com uma solução de NaOH 20% e com solução de ZnCl₂ 100 g/L obtendo-se dois materiais adsorventes. Esta etapa consistiu na mistura da solução com a palha moída, secagem e lavagem do material. Foram realizados ensaios de cinética e isotermas de adsorção. Estes consistiram na mistura do material adsorvente (palha tratada) com uma solução de azul de metileno. As amostras foram agitadas, centrifugadas e realizou-se a leitura das absorbâncias em espectrofotômetro a 660 nm. Ajustaram-se modelos matemáticos previstos na literatura, sendo os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. Os modelos de isotermas foram Langmuir, Freundlich e Sips. Os ensaios de adsorção proporcionaram bons ajustes para o modelo cinético de pseudo segunda ordem, tanto para a palha tratada com NaOH quanto para a tratada com ZnCl₂. Para os ensaios de isotermas o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Sips, fornecendo uma capacidade máxima de adsorção de 66,73 mg/g para a palha tratada com NaOH e de 65,38 mg/g para a palha tratada com ZnCl₂.

Palavras-chave: palha de azevém, cinética de adsorção, isoterma de adsorção, tratamento químico.

1. INTRODUÇÃO

O azevém anual (*Lolium multiflorum* Lam.) é uma gramínea forrageira de clima temperado, predominante na região Sul do Brasil. Constitui a base da alimentação de rebanhos, sendo empregada, geralmente, sob pastejo, feno ou silagem e também são de grande importância na conservação de solos e na manutenção de bacias hidrográficas. 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. Contudo, este resíduo da produção de azevém pode ser utilizado no tratamento de efluentes industriais contendo corantes (Moser e Hoveland, 1996; Carvalho et al., 2010).

Os corantes são bastante utilizados em processos industriais, como fabricação de papel, indústria têxtil, galvanoplastia, fábrica de celulose, produção de couro, plástico, produção de alimentos, cosméticos e são as principais fontes de poluição da água (Parida et al., 2010). As indústrias têxteis são responsáveis por utilizar grande quantidade de corantes e pigmentos para colorir seus produtos. Estima-se que na indústria têxtil a produção de um quilo de tecido consome 150 litros de água; deste volume, cerca de 88% acabam sendo descartados como resíduo líquido (Leão et al., 2002).

Um corante amplamente utilizado na indústria têxtil é o azul de metileno que é classificado como do tipo catiônico. Devido suas características, é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes em soluções aquosas, sendo muito utilizado em testes de adsorção (Oliveira, 2012). Este corante é utilizado no tingimento de tecidos, lãs, algodão, papel, entre outros. Porém, seu lançamento inadequado em corpos hídricos limita a penetração da luz diminuindo a atividade fotossintética natural provocando alterações na biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (Kunz et al., 2002; Silva e Oliveira, 2012).

Em virtude da enorme quantidade de efluentes com corantes gerados por diversos tipos de indústrias e de suas consequências ambientais, torna-se necessário a utilização de um tratamento adequado para este tipo de efluente. Muitos métodos físicos e químicos são empregados para o tratamento de efluentes contendo corantes. Dentre esses, a adsorção é o processo de tratamento mais utilizado pelo seu baixo custo, facilidade de operação e alta seletividade (Bhattacharyya e Gupta, 2006).

A adsorção é um fenômeno físico de superfície no qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada em outra. O material adsorvido é denominado adsorvato e o material onde ocorre a adsorção é denominado adsorvente (Morais, 1996). Neste processo, a cinética descreve a velocidade de remoção do corante da solução aquosa e 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 (Singh et al., 2001; Valencia, 2007). A isoterma de adsorção descreve o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução contendo o adsorvato (Oscik e Cooper, 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 (Roostaei e Tezel, 2004).

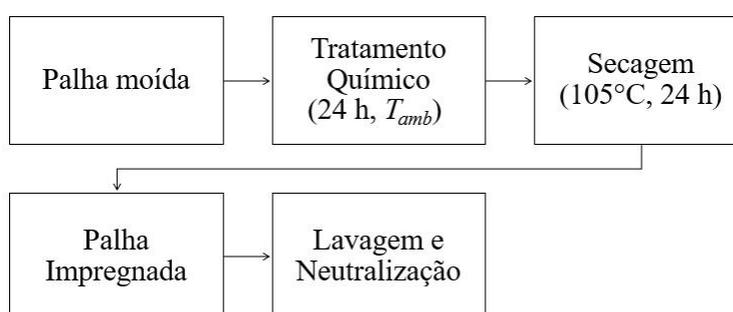
Diante do exposto, o presente trabalho objetivou avaliar a adsorção do corante azul de metileno, utilizando a palha de azevém tratada com hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de zinco (ZnCl₂).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos Materiais

Para a realização deste trabalho utilizou-se como matéria-prima a palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) moída em moinho de facas e tratada quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de zinco (ZnCl₂). As etapas deste processo são apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Etapas do tratamento químico da palha.



O tratamento da palha com NaOH foi realizado com solução a 20% (m/v) e uma proporção 3:1 (m/m) solução/palha. Para o tratamento químico com cloreto de zinco utilizou-se uma solução de 100 g/L, com razão de impregnação de 1:1 (m/m) solução/palha. O processo de tratamento consistiu na mistura da solução com a palha moída por um período de 24 horas em temperatura ambiente. A amostra foi seca em estufa e realizou-se a lavagem com água para neutralização do material, que foi novamente seco a 105°C.

2.2 Ensaios de adsorção

Foram realizados ensaios em duplicata para o estudo de cinética e isotermas de adsorção. Para os ensaios de cinética foram utilizados 0,5 g da palha tratada em 25 mL de solução de azul de metileno a 150 mg/L. As amostras foram agitadas em diferentes tempos de contato em mesa agitadora a 150 rpm. Para a palha tratada com NaOH (PT NaOH) foram utilizados os tempos de 0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min e para a palha tratada com ZnCl₂ (PT ZnCl₂) os tempos foram 0, 2, 5, 10, 20, 50, 80, 100 e 120 min. As amostras foram centrifugadas por 15 min a 3000 rpm e realizou-se a leitura das absorvâncias a 660 nm para determinação da concentração de corante presente em solução. A partir dos resultados foram realizados ajustes dos modelos de cinética de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, apresentados nas Equações 1 a 3. Nessas equações k_1 (min⁻¹), k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) e k_{dif} (g mg⁻¹ min^{-1/2}) são as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente. A constante C (mg g⁻¹) é relacionada a resistência a difusão. q_t e q_e (mg g⁻¹) expressam a quantidade de corante adsorvido em certo instante de tempo e no equilíbrio.

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

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

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Para o ensaio de isoterma de adsorção com a PT NaOH foram utilizados 25 mL de solução (150 mg/L) com as quantidades de adsorvente de 0,03; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 e 0,8 g. Para a PT ZnCl₂ foram utilizados 0,5 g da palha em 25 mL de solução e azul de metileno em diferentes concentrações, correspondentes a 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 700 e 1000 mg/L. As amostras foram agitadas por 2 h em mesa agitadora a 150 rpm, centrifugadas por 15 min a 3000 rpm e a concentração de corante remanescente foi obtida por espectro UV-Vis a 660 nm. Ajustaram-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips descritos pelas Equações 4 a 6. Nessas equações, q_{max} (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção, K_L (L/mg) a Constante de Langmuir, K_F em [(mg/g) (mg/L)^{-1/n}] é a constante de Freundlich e k_s (mg/L)^{-1/n} é a constante de Sips. Os demais valores são adimensionais.

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (6)$$

2.3 Análises estatísticas para os ensaios de adsorção

Após serem realizados os cálculos de adsorção foram analisados parâmetros estatísticos para os ajustes dos modelos. Por meio das Equações 7 e 8 foram calculados os valores de erro médio relativo (Pp) e qui-quadrado (X^2),

$$P_p = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (7)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (8)$$

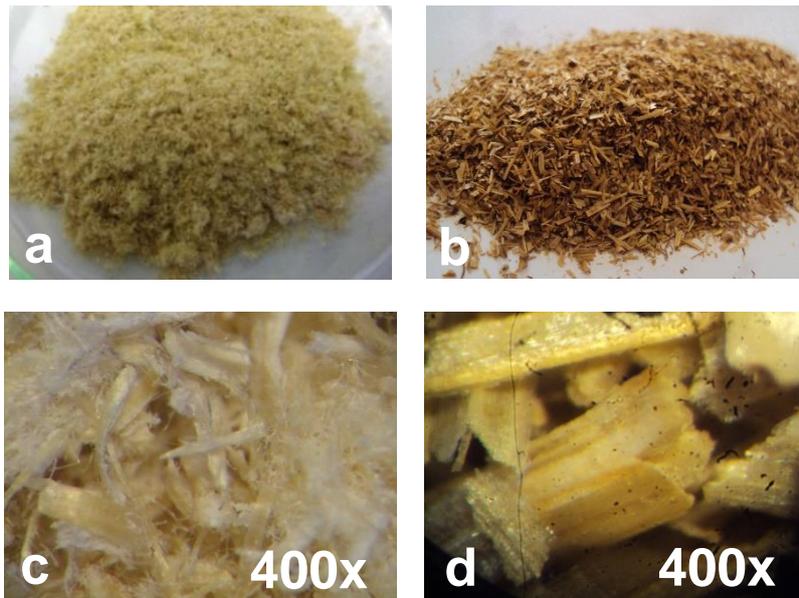
onde, q_{exp} é o valor experimental, q_{pred} o valor predito pelo modelo, nn é o número de observações experimentais e NN o número de parâmetros de ajuste.

Para todos os ajustes foi realizada a análise de variância dos modelos pela tabela de ANOVA, onde 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 correspondem a um nível de confiança de 95%. Também foi analisado para todos os modelos o coeficiente de determinação R^2 .

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 2 são apresentadas a palha de azevém tratada com NaOH em tamanho real (2.a) e com aumento de 400x (2.c) e tratada com ZnCl₂ em tamanho real e com aumento de 400x (2.b e 2.d), utilizadas nos ensaios de adsorção.

Figura 2: Palha de azevém tratada com NaOH (a e c) e com ZnCl₂ (b e d).



A partir da Figura 2 é possível observar as mudanças provocadas na estrutura do material devido aos diferentes tratamentos químicos. A palha tratada com NaOH sofreu uma degradação em sua estrutura fibrosa, possivelmente devido a remoção da hemicelulose e lignina provocada pelo tratamento básico (Gassan e Bledzki, 1999). No tratamento com ZnCl₂ o material não apresentou uma mudança muito visível na morfologia, apresentando um leve escurecimento do material.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados para a cinética de adsorção da palha tratada com NaOH e com ZnCl₂. Analisando-se os resultados para os ajustes cinéticos apresentados nessa tabela, observa-se que tanto os modelos de pseudo primeira ordem quanto o de pseudo segunda ordem apresentaram bons coeficientes de correlação (R^2), ficando próximos à unidade para ambos os adsorventes. Os valores para as capacidades de adsorção obtidas experimentalmente também ficaram próximos aos valores dos modelos. Para a palha tratada com NaOH este valor foi de 7,35 mg/g e para palha tratada com cloreto de zinco foi de 7,08 mg/g. Pode-se destacar ainda que estes valores representam a adsorção da quase totalidade do corante azul de metileno presente em solução (7,5 mg/g), visto que foram utilizados 25 mL de solução com concentração de 150 mg/L e 0,5 g de adsorvente no experimento. A PT NaOH atingiu uma eficiência máxima de remoção do corante de 99,32% e a PT ZnCl₂ de 96,51%.

Tabela 1: Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais para a PT NaOH e PT ZnCl₂.

Palha tratada com NaOH			
Modelos	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem	Difusão intrapartícula
Parâmetros	$q_e = 7,38 \pm 0,01$ $k_1 = 1,71 \pm 0,07$	$q_e = 7,41 \pm 0,006$ $k_2 = 1,66 \pm 0,03$	$C = 4,77 \pm 0,85$ $K_{dif} = 0,34 \pm 0,13$
R^2	0,9995	0,9999	0,284
X^2	0,0024	0,0004	1,457
P_p (%)	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
Palha tratada com ZnCl₂			
Modelos	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem	Difusão intrapartícula
Parâmetros	$q_e = 7,06 \pm 0,05$ $k_1 = 1,06 \pm 0,09$	$q_e = 7,20 \pm 0,03$ $k_2 = 0,411 \pm 0,03$	$C = 4,28 \pm 0,76$ $K_{dif} = 0,35 \pm 0,11$
R^2	0,9912	0,9980	0,365
X^2	0,048	0,010	3,49
P_p (%)	2,19	0,94	12,76
MQ_R/MQ_r	1811,41	8279,07	9,20
F (R,r)	4,49	4,49	4,49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	56,19	11,37	4166,54
F (faj,ep)	3,29	3,29	3,29

Através da análise dos demais parâmetros estatísticos da Tabela 1, observa-se que o modelo de pseudo segunda ordem ajustou-se ligeiramente melhor que o de pseudo primeira ordem. Isto confirma-se devido aos menores valores de erro médio relativo (P_p) e qui-quadrado (X^2) que esse modelo apresentou. Quanto mais baixo for o valor de X^2 e de P_p mais o modelo se ajusta ao valor obtido experimentalmente. Para o modelo de pseudo segunda ordem, 99,99% da variação total em torno da média pode ser explicada pela regressão para a adsorção com a PT NaOH e 99,80% para a PT ZnCl₂. O restante corresponde aos resíduos. O valor da razão entre as médias quadráticas $MQ_R/MQ_r > F$ (R,r) indica que a regressão é estatisticamente significativa e o modelo apresenta bom ajuste.

O modelo de pseudo segunda ordem, que melhor descreveu a velocidade de remoção do corante nos dois ensaios, pressupõe que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Este modelo assume que o processo de adsorção envolve a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (Ho e Mckay, 1998; Ho e Mckay, 1999).

Analisando o valor da constante de velocidade desse modelo (k_2) observa-se que o valor é maior para a palha tratada com NaOH. Isto condiz com o observado experimentalmente, já que o equilíbrio é atingido mais rapidamente para este adsorvente, como visualiza-se na Figura 3. Nessa figura e na Figura 4 são apresentados os ajustes dos modelos cinéticos de

pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula para a PT NaOH e PT ZnCl₂, respectivamente.

Figura 3: Ajustes dos modelos de cinética para a PT NaOH.

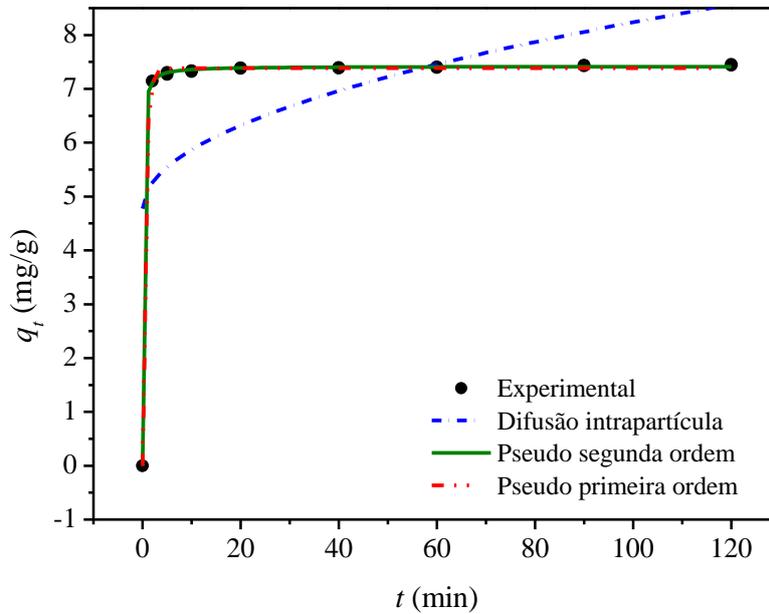
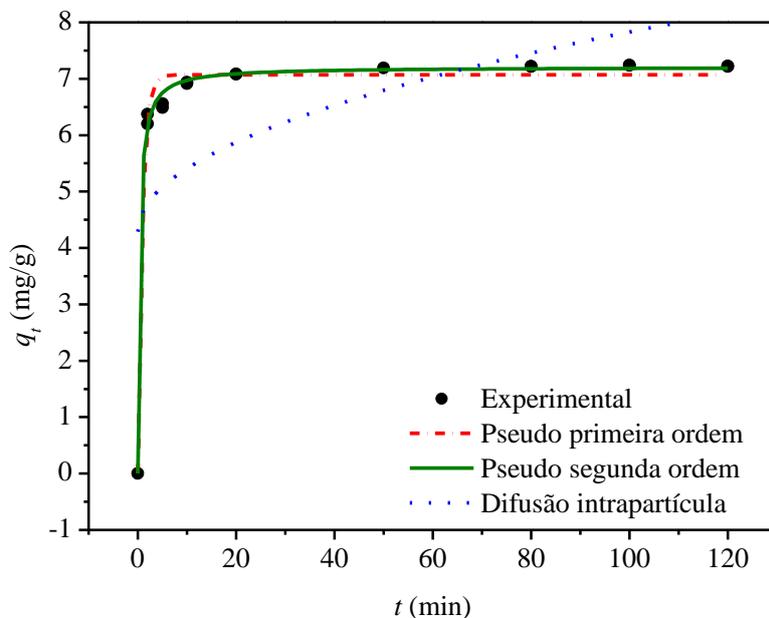


Figura 4: Ajustes dos modelos de cinética para a PT ZnCl₂.



Nas Figuras 3 e 4 é possível observar que a palha tratada com NaOH entrou em equilíbrio com 5 minutos e a PT ZnCl₂ com 20 minutos, aproximadamente. Ambos os

tratamentos se mostraram eficientes, com a PT NaOH apresentando uma velocidade de remoção quatro vezes maior.

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula observa-se que não houve um bom ajuste. Isso indica que a etapa determinante da cinética não ocorre no interior dos poros, sendo predominantemente regida pela convecção na superfície (processo mais rápido). O valor para a constante C deste modelo, que representa a espessura da camada de difusão foi diferente de zero, comprovando que o mecanismo da difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e ocorrem outros mecanismos simultaneamente no processo de transferência de massa da adsorção (Weber e Moris, 1963).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais para a adsorção com a palha tratada com NaOH (PT NaOH).

Tabela 2: Ajustes dos modelos de isotermas para a PT NaOH.

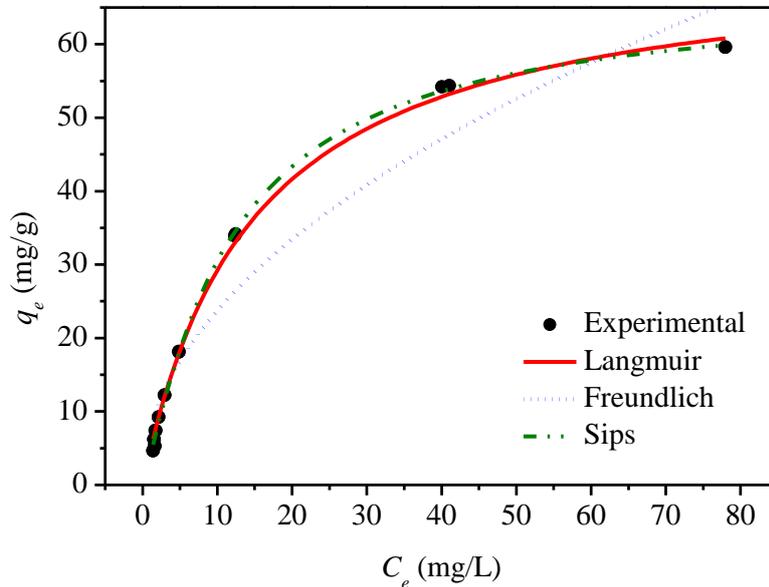
Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips
<i>Parâmetro</i>	$q_{max} = 72,32 \pm 1,13$ $K_L = 0,067 \pm 0,002$ $R_L = 0,098$	$n = 2,02 \pm 0,13$ $K_F = 7,60 \pm 0,96$	$q_{max} = 66,73 \pm 1,03$ $K_S = 0,061 \pm 0,002$ $n_S = 0,87 \pm 0,02$
R^2	0,9970	0,9481	0,9989
X^2	1,26	22,52	0,50
Pp (%)	9,72	43,58	6,86
MQ_R/MQ_r	6155,77	329,25	7792,20
$F(R,r)$	4,41	4,41	3,59
MQ_{faj}/MQ_{ep}	535,43	9503,58	229,20
$F(faj,ep)$	3,07	3,07	3,14

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, nota-se que o melhor ajuste para a adsorção de azul de metileno pela palha tratada com NaOH foi obtido pelo modelo Sips. Isto é verificado observando-se o maior valor para o R^2 e menores valores para o X^2 e Pp (abaixo de 10%), indicando o bom ajuste e que o modelo é significativo. Ainda, analisando os demais parâmetros da tabela é possível constatar que o valor de MQ_R/MQ_r é maior que o valor tabelado do teste $F(R,r)$ confirmando a qualidade do ajuste e o valor de MQ_{faj}/MQ_{ep} demonstra que o erro puro da realização dos experimentos foi baixo.

O modelo de Sips foi baseado na união das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo chamado também de isoterma Langmuir-Freundlich. Nesse modelo, em concentrações baixas de soluto, a isoterma tem um comportamento semelhante ao de Freundlich, enquanto que, em altas concentrações, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica de Langmuir (Kumara et al., 2014). Os coeficientes desse modelo apresentam significado físico, onde q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, K_S é uma constante do modelo e $1/n_S$ indica a heterogeneidade do adsorvente, variando de 0 a 1. Quando $1/n_S < 1$ o material é heterogêneo e quando $1/n_S = 1$ é homogêneo (Umpleby et al., 2001). A capacidade máxima de adsorção fornecida pelo modelo foi de 66,73 mg de corante por g de adsorvente.

Na Figura 5 são apresentados os ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais para a adsorção com a PT NaOH.

Figura 5: Ajustes isotermas PT NaOH.



A partir da Figura 5 observa-se que a isoterma é favorável ao processo de adsorção, visto que apresentou um formato convexo. Nessas isotermas, grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto no fluido (McCabe et al., 1993). De acordo com a classificação de isotermas para sistema sólido-líquido de Giles et al. (1960), a isoterma obtida é do tipo L (subgrupo 2) e tende a curvar para baixo, em vista da diminuição da disponibilidade de sítios ativos no material adsorvente. Nota-se também que a isoterma de Sips apresentou um comportamento similar a Langmuir, sugerindo uma adsorção em monocamada.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados para os ajustes das isotermas de adsorção com a palha tratada com cloreto de zinco.

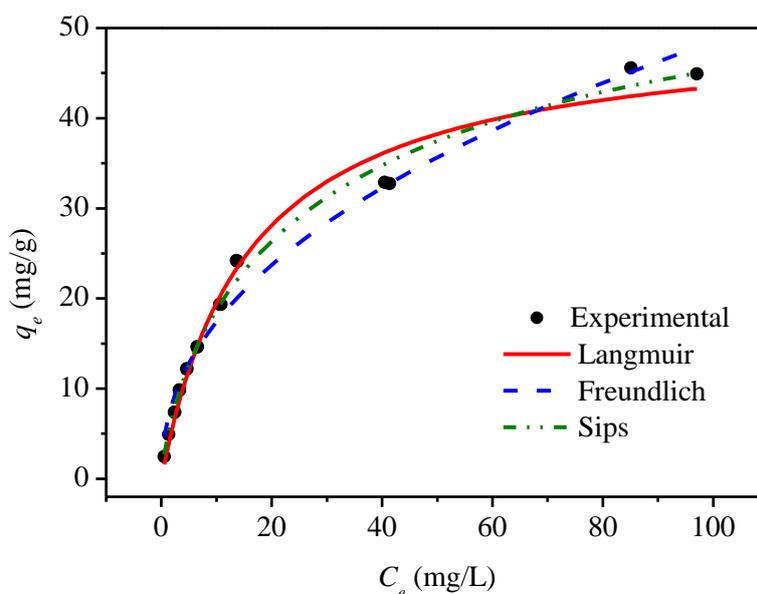
Tabela 2: Parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção com a PT ZnCl₂.

Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips
<i>Parâmetros</i>	$q_{max} = 50,30 \pm 1,59$ $K_L = 0,06 \pm 0,005$	$n = 2,25 \pm 0,09$ $k_F = 6,27 \pm 0,43$	$q_{max} = 65,38 \pm 6,37$ $K_S = 0,07 \pm 0,004$ $n_S = 1,33 \pm 0,09$
R^2	0,9853	0,9770	0,9926
X^2	2,66	4,17	1,42
P_p (%)	10,56	20,32	5,12
MQ_R/MQ_r	1208,44	764,99	1142,60
$F(R,r)$	4,41	4,41	3,59
MQ_{faj}/MQ_{ep}	258,53	400,67	143,76
$F(faj,ep)$	3,07	3,07	3,14

A partir da Tabela 2, observa-se que o modelo que ajustou-se melhor aos dados experimentais para a adsorção do azul de metileno com a palha tratada com cloreto de zinco

também foi o modelo de Sips. Isto é visualizado no maior valor para o coeficiente de correlação (R^2) e menores valores de X^2 e P_p . A capacidade máxima de adsorção fornecida pelo modelo foi de 65,38 mg de adsorvato por g de adsorvente. Na Figura 6 são apresentadas as curvas dos ajustes de isotermas para a palha tratada com cloreto de zinco.

Figura 6: Ajustes dos modelos de isotermas para a palha tratada com $ZnCl_2$.



Na Figura 6 observa-se a afinidade entre a PT $ZnCl_2$ e o corante azul de metileno com o inicial aumento da capacidade de adsorção seguida de um etapa que indica a proximidade da capacidade máxima de adsorção e equilíbrio. A isoterma obtida pode ser classificada como do tipo L (subgrupo 1) (Giles et al., 1960) e é favorável.

Comparando-se os valores de capacidade máxima de adsorção dos adsorventes nota-se que estes foram similares e que ambos os tratamentos realizados foram eficientes. Analisando ainda o valor da capacidade máxima da palha sem tratamento, obtido em estudos anteriores, que era de 28,7 mg/g (Silva e Almeida, 2017), nota-se o aumento de q_{max} para 66,73 mg/g para a PT NaOH e 65,38 mg/g para a PT $ZnCl_2$. O aumento da capacidade de adsorção pode ser atribuído a um possível aumento da área superficial específica dos materiais e aumento de poros provocados pela degradação da estrutura fibrosa da palha moída. A possível presença de maior área superficial e volume de poros devem ter sido os fatores que proporcionaram uma maior capacidade de adsorção do corante, já que os corantes normalmente possuem grandes estruturas moleculares (Valix et al. 2006, Gil et al. 2011).

4. CONCLUSÕES

A partir dos ensaios de cinética de adsorção foi possível verificar que o melhor ajuste foi fornecido pelo modelo de pseudo segunda ordem tanto para a palha tratada com NaOH quanto para a tratada com $ZnCl_2$. Os valores de q_e do modelo ficaram muito próximos aos experimentais, sendo de 7,35 mg/g para a PT NaOH e de 7,08 mg/g para a PT $ZnCl_2$. A PT NaOH atingiu uma eficiência máxima de remoção do corante de 99,32% e a PT $ZnCl_2$ de 96,51%.

Em relação aos ensaios de isothermas de adsorção o modelo que melhor descreveu os experimento foi o de Sips para a palha tratada com NaOH e com ZnCl₂. A capacidade máxima de adsorção obtida para a PT NaOH foi de 66,73 mg/g e para a PT ZnCl₂ foi de 65,38 mg/g. Estes valores indicam que os tratamentos realizados foram satisfatórios, ocasionando um aumento significativo na capacidade de adsorção do corante azul de metileno e a melhoria das propriedades do material, importantes para os processos adsorptivos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pela estrutura disponibilizada e pelas bolsas de iniciação científica e mestrado. À CAPES pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. (2006) Colloids and Surfaces A: **Physicochem. Eng. Aspects** 277 191.
- CARVALHO, P. C. F.; SANTOS, D. T.; GONÇALVES, E. N.; MORAES, A. de; NABINGER, C. (2010) **Forrageiras de clima temperado**. Brasília: EMBRAPA.
- GASSAN, J.; BLEDZKI, A. K. (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274.
- GIL A, ASSIS FCC, ALBENIZ S, KORILI SA. (2011) Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**. 168(3):1032–40.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. (1960) “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.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. (1998) A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans I Chem E**, v. 76, Part B, p. 332-340.
- HO, Y.; MCKAY, G. (1999) Pseudo second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465.
- KUMARA N T R N, HAMDAN N, PETRA M I, TENNAKOON K U, EKANAYAKE P (2014) Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) Pulp onto TiO₂ Nanoparticles. **Journal of Chemistry** 2014: 1-6.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. (2002) Novas Tendências nos tratamentos de Efluentes Têxteis. **Química Nova**. 25, 78-82.

LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, E.V.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E. D.L.; SOARES, A.F.S.; NETO, M. L. F.; TORQUETTI, Z.S.C. (2002) **Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas**. Projeto Minas Ambiente. Belo Horizonte, 356p.

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

MORAIS, L. C. de P. (1996) **Tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção**. 1996. 122 f. p. 5, 6 e 10. Dissertação - Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

MOSER, L.E.; C.S. HOVELAND. (1996) Wildryes p. 725-733 In: L. E. Moser, et al. (ed.) **Cool Season Forage Grasses**. Agron. Monogr. 34. ASA, CSA, and ASSA, Madison, WI.

OLIVEIRA, S. P. (2012) **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO**. Tese (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá.

OSCIK, J.; COOPER, I. L. (1982) **Adsorption**, John Wiley & Sons: New York.

PARIDA, K. M.; SAHU, S.; REDDY, K. H.; SAHOO, P. C. A. (2010) “kinetic, thermodynamic, and mechanistic approach toward adsorption of methylene blue over water-washed manganese nodule leached residues”. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 843-848.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. (2004) Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 70, n. 2, p. 157–164.

SILVA, E. O.; ALMEIDA, A. R. F. (2017). Estudo do processo de adsorção do corante azul de metileno por palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) moída, tratada e modificada para carvão ativado. In: XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maringá – PR.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. (2012) Modificação das Características de Adsorção do Bagaço de Cana para Remoção de Azul de Metileno de Soluções Aquosas. **Scientia Plena**, v.8, n. 9.

SINGH, S.; RAI, B. N.; RAI, L. C. (2001) Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 12, p. 1205–1213.

UMPLEBY, R. J.; BAXTER, S. C.; CHEN, Y.; SHAH, R. N.; SHIMIZU, K.D. (2001) Characterization of Molecularly Imprinted Polymers with the Langmuir-Freundlich Isotherm. **Anal. Chem.** 73, 4584-4591.

VALENCIA, C. A. V. (2007). **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.

VALIX M, CHEUNG W H, MCKAY G (2006) Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. **Langmuir** 22 (10):4574–82.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE, v. 89, pg. 31 – 60.