

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 absorvância 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 NaOH e com H₃PO₄ 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

- 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.

H₃PO₄ (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 conducted 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 H₃PO₄ 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 e COOPER, 1982).

Existem muitas pesquisas na busca de adsorventes alternativos, de baixo custo, de alta capacidade de adsorção e disponibilidade (SUÁREZ-GARCÍA *et al.*, 2002; ROCHA, 2006). 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 AOAC (1997), 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.

2.3 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 150mg/L. As amostras

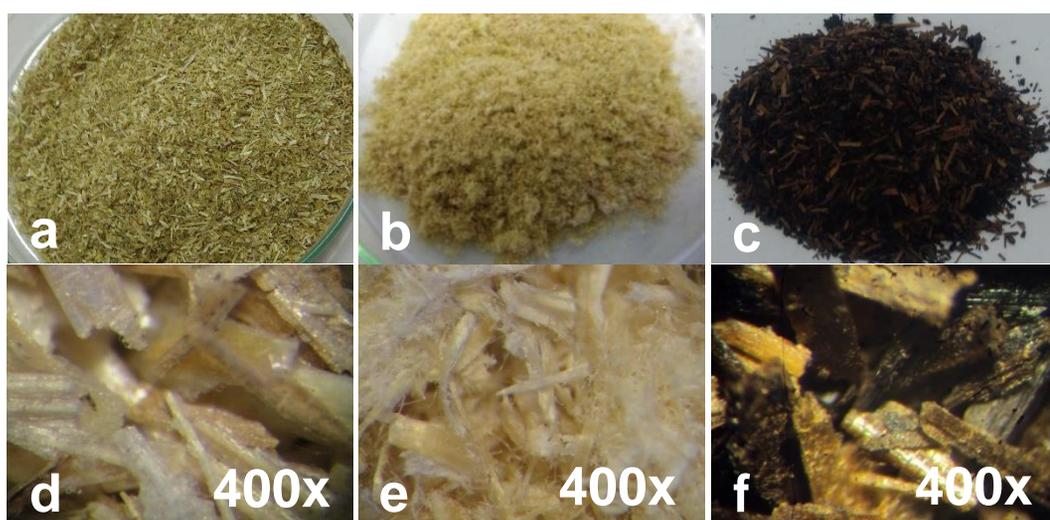
foram agitadas durante 2 horas a 150 rpm. Posteriormente, foram centrifugadas e realizou-se a leitura das absorvâncias.

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).

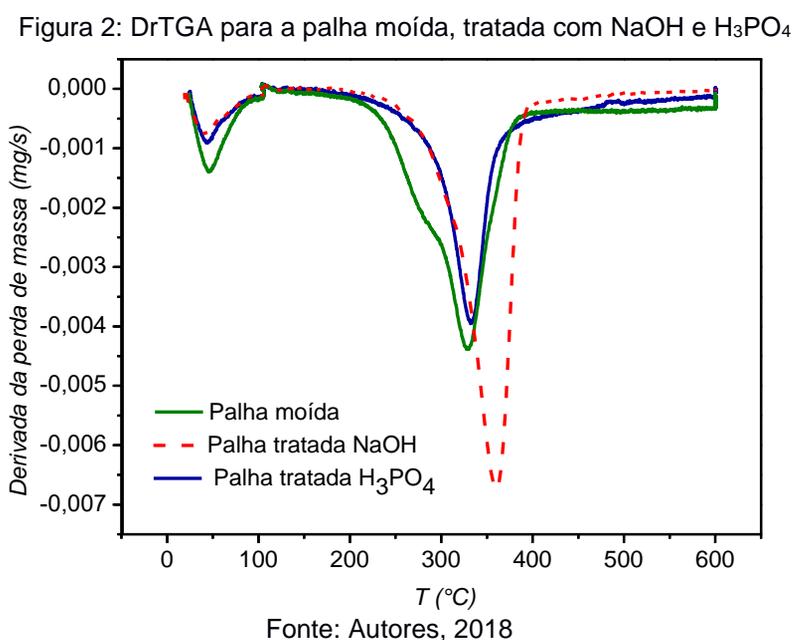
O valor de ρ_b da palha moída está próximo ao reportado na literatura para alguns resíduos agrícolas. Gassan e Bledzki (1999) obtiveram valores de massa específica de 1500 kg/m³ para fibras de linho e sisal e entre 1500 e 1600 kg/m³ para fibras de algodão. Ainda, Mani *et al.* (2004) obtiveram valores 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.

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.

A perda de massa para a PT H₃PO₄, em temperaturas superiores a 350°C, é significativamente menor do que para a palha moída. Isto se deve à presença do ácido fosfórico que restringe a formação de alcatrão aumentando o rendimento do produto. 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 |
|--------------------|------------------------------------|----------------------------|--|
| <i>Parâmetros</i> | $q_{max} = 33,57$ $K_L = 0,089$ | $n = 2,10$ $k_F = 4,52$ | $q_{max} = 28,7$ $K_S = 0,067$ $n_S = 0,743$ |
| 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

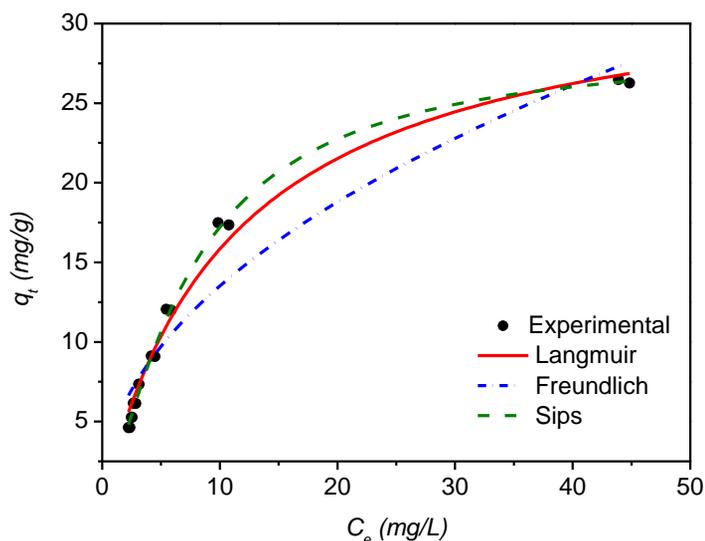
Por meio da Tabela 2 observa-se que o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips, com maior valor de coeficiente de correlação, bem como os menores valores para os parâmetros X^2 e P_p . Nota-se também que o valor de MQ_R/MQ_r é muito maior que o valor do teste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

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



Fonte: Autores, 2018

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.

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

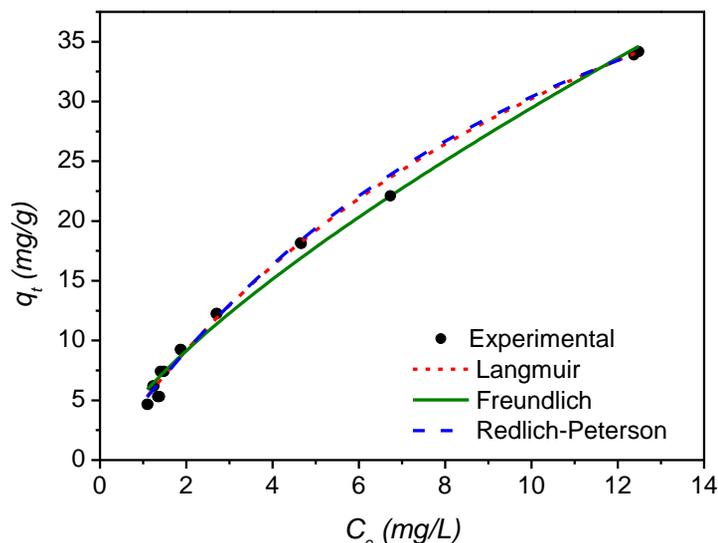
| Modelo | Langmuir | Freundlich | Redlich-Peterson |
|--------------------|--|----------------------------|---|
| <i>Parâmetros</i> | $q_{max} = 70,96$ $K_L = 0,074$ $R_L = 0,08$ | $n = 1,37$ $k_F = 5,52$ | $K_{rp} = 5,08$ $\alpha = 0,051$ $\beta = 1,11$ |
| R^2 | 0,9960 | 0,9895 | 0,9959 |
| X^2 | 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 e 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 e 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 5 são apresentados os resultados de ajuste para a PT H₃PO₄.

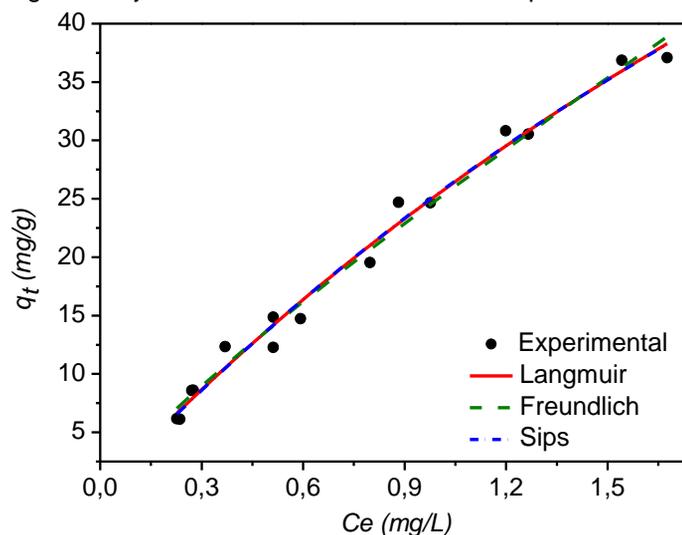
Tabela 5: Ajustes das isotermas da palha de azevém tratada com H₃PO₄

| Modelo | Langmuir | Freundlich | Sips |
|--------------------|---------------------------------|-------------------------|--|
| <i>Parâmetros</i> | $q_{max}=151,08$ $K_L=0,202$ | $n=1,17$ $k_F=25,02$ | $q_{max}=137,42$ $K_S=0,227$ $n_S=0,981$ |
| R^2 | 0,989 | 0,986 | 0,989 |
| X^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 5 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 3, 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.

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

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, REZAIIE 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.
- 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.