

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Diana Ramos Lima

**ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA UTILIZANDO
PALHA DE MILHO MODIFICADA POR ULTRASSOM**

Santa Maria, RS
2017

Diana Ramos Lima

**ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA UTILIZANDO PALHA DE
MILHO MODIFICADA POR ULTRASSOM**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lima, Diana Ramos

Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificado por ultrassom / Diana Ramos Lima.- 2017.

121 f.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2017

1. Efluentes Coloridos 2. Adsorção 3. Palha de milho
4. Ultrassom assistido I. Luiz Dotto, Guilherme II.
Título.

Diana Ramos Lima

**ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA UTILIZANDO PALHA DE
MILHO MODIFICADA POR ULTRASSOM**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **mestre em Engenharia Química**

Aprovado em 17 de julho de 2017:



**Prof. Guilherme Luiz Dotto, Dr.(UFSM)
(Presidente/Orientador)**



Prof.ª Nina Paula Gonçalves Salau, Dra.(UFSM)

Prof. Luiz Antonio de Almeida Pinto, Dr.(FURG)

Santa Maria, RS
2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Carlos Enio Jorge Lima e Eliane Albrecht Ramos por me proporcionarem a oportunidade de estar nesse “mundo véio louco” e ainda por me ensinar a viver nele.

Agradeço ao prof. Guilherme Dotto por suas incontáveis orientações assim como sua capacidade de transformar o mais intenso caos em perfeita ordem e expressividade em resultados, além de suas constantes injeções de ânimo.

Agradeço a Laura Klein, IC da graduação, que muito colaborou e contribui na busca e divulgação dos resultados dessa pesquisa.

Agradeço aos amigos e colegas Gabriel, Giani e Lauren pelas horas de conversa jogada fora, assim como a divisão de momentos de insatisfação e incerteza com a vida, o universo e tudo mais, com certeza foram esses intervalos acadêmicos que me mantiveram lucida.

Agradeço a parte da família Albrecht Ramos que me recebeu e acolheu durante esses dois anos em Santa Maria, em especial ao Elautério (Tio Téio) e a Vó Norma.

Agradeço a Sizenando Braga “meu broto” pelo incentivo e dedicação em mim investida.

Aos Professores Luis Antonio Almeida Pinto e Nina Paula Gonçalves Salau por serem banca e avaliarem este trabalho.

Aos demais professores e funcionários do PPGEQ assim como a CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para que mais essa etapa fosse concluída.

RESUMO

ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA UTILIZANDO PALHA DE MILHO MODIFICADA POR ULTRASSOM

AUTORA: Diana Ramos Lima
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

Os efluentes líquidos contendo corantes em solução são gerados em diferentes setores industriais, tais como, têxtil, celulose, papel, couro, pintura, entre outros. O tratamento destes efluentes é uma problemática ambiental atual, uma vez que os corantes são moléculas estáveis e recalcitrantes. Dessa forma, buscando colaborar na solução dessa problemática, as pesquisas do presente trabalho tiveram como principal objetivo o estudo da remoção do corante Verde Malaquita (MG) de soluções aquosas através da adsorção com palha de milho “*in natura*” (RCS) e palha de milho modificada por ultrassom (MCS). RCS e MCS foram preparados e caracterizados via XRD, FT-IR, MEV e pH_{pzc} . O estudo de adsorção foi realizado por isothermas de equilíbrio construídas em diferentes temperaturas (298 a 328 K), curvas cinéticas, parâmetros termodinâmicos e aplicação em efluentes reais compostos por misturas de corantes e compostos inorgânicos. As interpretações físico-químicas foram desenvolvidas com base em física estatística, considerando os seguintes modelos: multicamadas com saturação, modelo de dupla camada com duas energias e modelo monocamada com uma energia, onde foram estudadas funções termodinâmicas como entropia configuracional (S_a), entalpia de adsorção (G) e energia interna (E_{int}). As caracterizações indicaram que RCS e MCS apresentam uma estrutura favorável para a adsorção de verde de malaquita, bem como, que o tratamento com ultrassom proporcionou uma desorganização das regiões cristalinas do adsorvente e também causou a formação de cavidades e protuberâncias. O modelo de Elovich foi adequado para a cinética de adsorção e o modelo de Freundlich foi apropriado para representar o equilíbrio. As capacidades máximas de adsorção experimentais foram de 200 mg g^{-1} para RCS e 210 mg g^{-1} para MCS, obtidas a 328 K. MCS foi mais eficaz do que RCS para tratar efluentes reais, atingindo cerca de 92% de remoção de cor. O modelo de dupla camada com duas energias foi o mais adequado para representar a operação de adsorção. O número de moléculas de MG por sítio (n) variou de 0,33 a 2,33 e a quantidade adsorvida na saturação (Q_{sat}) variou de 164,15 a $528,19 \text{ mg g}^{-1}$, sendo ambos crescentes com a temperatura. A densidade dos sítios receptores (N_M) variou de 248,71 a 104,88 e diminuiu com a temperatura. Para RCS e MCS, as primeiras e segundas energias, ϵ_1 e ϵ_2 aumentaram com a temperatura, sendo ϵ_1 maior do que ϵ_2 . As energias de adsorção de MCS (7,77-11,19 kJ mol^{-1}) foram superiores às energias de adsorção de RCS (6,17-10,88 kJ mol^{-1}). A adsorção ocorreu por fisiossorção e a desordem aumentou em baixas concentrações de equilíbrio, mas diminuiu em altas concentrações. A entalpia livre e a energia interna comprovaram a espontaneidade do sistema estudado.

Palavras-chave: Efluentes Coloridos. Adsorção. Palha de Milho. Ultrassom-Assitido.

ABSTRACT

ADSORPTION OF MALACHITE GREEN DYE USING ULTRASOUND MODIFIED CORN STRAW

AUTHOR: Diana Ramos Lima
ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

Colored effluents containing dyes are generated in different industrial sectors, such as textiles, cellulose, paper, leather, paint, among others. The treatment of these effluents is a current environmental problem, since dyes are stable and recalcitrant molecules. In this way, to collaborate in the solution of this problem, the present work aimed the study of Malachite Green (MG) removal from aqueous solutions, by adsorption with raw corn straw (RCS) and ultrasonic modified corn straw (MCS). RCS and MCS were prepared and characterized by XRD, FT-IR, MEV and pH_{pcz} . The adsorption study was performed by equilibrium isotherms, constructed at different temperatures (298 to 328 K), kinetic curves, thermodynamic parameters and application in real effluents composed of dye mixtures and inorganic compounds. The physicochemical interpretations were developed based on the principle of grand canonical ensemble in statistical physics, which considered the following models: multilayer with saturation, double-layer model with two energies and monolayer model with one energy, where thermodynamic functions like configurative entropy (S_a), free adsorption enthalpy (G) and internal energy (E_{int}) were assessed. The characterization indicated that RCS and MCS presented a favorable structure for malachite green adsorption, as well as that the ultrasonic treatment provided a disorganization of the crystalline regions of the adsorbent, and also, caused the formation of cavities and protuberances. The Elovich model was suitable for adsorption kinetics and the Freundlich model was appropriate to represent equilibrium. The maximum adsorption capacities were 200 mg g^{-1} for RCS and 210 mg g^{-1} for MCS, obtained at 328 K. MCS was more effective than RCS to treat real effluents, attaining around 92% of color removal. The double layer model with two energies was the more adequate to represent the adsorption process. The number of MG molecules per site (n) varied from 0.33 to 2.33 and the quantity adsorbed at saturation (Q_{sat}) ranged from 164.15 to 528.19 mg g^{-1} , both of which were increased with temperature. The density of the receptor sites (N_M) ranged from 248.71 to 104.88 and decreased with temperature. For RCS and MCS, the first and second energies, ε_1 and ε_2 increased with temperature, being ε_1 greater than ε_2 . The adsorption energy of MCS (7.77-11.19 kJ mol^{-1}) was higher than the adsorption energy of RCS (6.17-10.88 kJ mol^{-1}). The adsorption process occurred by physisorption and the disorder increased at low equilibrium concentrations but decreased at high concentrations. Free enthalpy and internal energy carefully described the spontaneity of the system studied

Keywords: Colored Effluents. Adsorption. Corn Straw. Ultrasound-Assisted.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Figura 1- Patentes depositadas na área de adsorção com resíduos agrícolas	14
Figura 2- Distribuição do resultado da busca referente ao domínio tecnológico	15
Figura 3-Estrutura Molecular do Corante Verde Malaquita	18
Figura 4- Etapas envolvidas na adsorção	21
Figura 5- Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.....	23
Figura 6-Escalas de frequência do ultrassom	33

ARTIGO 1

Figure 1-FT–IR spectra of (a) RCS and MCS before adsorption and (b) RCS and MCS loaded with MG dye.....	60
Figure 2-XRD patterns of (a) RCS and MCS before adsorption and (b) RCS and MCS loaded with MG dye.....	61
Figure 3-SEM images of (a) RCS and (b) MCS.....	62
Figure 4-Adsorbent amount effect on the MG adsorption by RCS and MCS (V=50 mL, C ₀ =50 mg L ⁻¹ , pH of 6.0 and T=298 K).....	63
Figure 5-pH effect on the MG adsorption by RCS and MCS (V=50 mL, C ₀ =50 mg L ⁻¹ , adsorbent amount of 25 mg/50 mL and T=298 K).....	63
Figure 6-Kinetic curves for the MG adsorption onto RCS and MCS (V=50 mL, C ₀ =100 mg L ⁻¹ , adsorbent amount of 25 mg/50 mL, pH of 6.0and T=298 K).....	64
Figure 7-Isotherm curves for the MG adsorption onto(a) RCS and (b) MCS (V=50 mL, adsorbent amount of 25 mg/50 mL and pH of 6.0).	65
Figure 8-Visible spectra of the untreated and treated (a, b) textile and (c, d) laboratory effluents.....	66-67

ARTIGO 2

Figure 1- Chemical structure of the malachite green (MG) dye.	96
Figure 2- SEM images of (a) raw (RCS) and (b) modified (MCS) corn straw.....	97
Figure 3- Adsorption isotherms of MG on (a) raw (RCS) and (b) modified (MCS) corn straw at different temperatures.	98
Figure 4- Evolution of the number of molecules per site (<i>n</i>) as function of temperature for the two studied systems.	99
Figure 5- Behavior of the density of receptor site (<i>N_M</i>) as function of temperature for the two studied systems.....	99
Figure 6- Behavior of the adsorbed quantity at saturation (<i>Q_{asat}</i>) as function of temperature for the two studied systems.....	100
Figure 7- Evolution of the adsorption energy (<i>ε</i>) as function of temperature: (a) RCS and (b) MCS.	101
Figure 8- Configurational/positional entropy as function of equilibrium concentration: (a) RCS and (b) MCS.....	102
Figure 9- Free enthalpy as function of equilibrium concentration: (a) RCS and (b) MCS....	103
Figure 10- Internal energy as function of equilibrium concentration: (a) RCS and (b) MCS.	104

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1- Total de publicações por país de origem	15
Tabela 2-Processos de tratamento de efluentes	20
Tabela 3- Sumarização dos modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips.....	24
Tabela 4-Expressões de funções de partição e modelos	35

ARTIGO 1

Table 1- Chemical composition of the simulated textile effluent (effluent A).	68
Table 2- Kinetic parameters for the Malachite Green adsorption onto RCS and MCS adsorbents.....	69
Table 3- Isotherm parameters for the Malachite Green adsorption onto RCS and MCS adsorbents.....	70
Table 4- Comparison of the adsorption capacities of different adsorbents in relation malachite green dye.	71
Table 5- Thermodynamic parameters for the malachite green adsorption onto RCS and MCS.	72

ARTIGO 2

Table 1- Expressions of partition functions and models used in this work.	105
Table 2- R^2 values for the fitting of the models with the experimental adsorption isotherms.	106
Table 3- Parameters of the double layer model with two energies applied for the MG adsorption on RCS and MCS.	107

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	ESTADO DA ARTE	14
4	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	17
4.1	EFLUENTES TEXTTEIS.....	17
4.2	TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	19
4.3	ADSORÇÃO	21
4.3.1	Isotermas de adsorção.....	23
4.3.2	Termodinâmica de adsorção.....	25
4.3.3	Cinética da adsorção	26
4.4	MATERIAS ADSORVENTES E BISSORVENTES	30
4.4.1	Palha de milho.....	31
4.5	TRATAMENTO ULTRASÔNICO	32
4.6	ESTUDO E MODELAGEMFÍSICO–ESTATÍSTICA	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1	ARTIGO 1: APPLICATION OF ULTRASOUND MODIFIED CORN STRAW AS ADSORBENT FOR MALACHITE GREEN REMOVAL FROM SYNTHETIC AND REAL EFFLUENTS.....	36
5.2	ARTIGO 2: PHYSICOCHEMICAL AND THERMODYNAMIC STUDY OF MALACHITE GREEN ADSORPTION ON RAW AND MODIFIED CORN STRAW.	36
6	DISCUSSÃO	110
7	CONCLUSÃO	112
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial está diretamente relacionado com a poluição ambiental devido à eliminação de rejeitos tóxicos provenientes de subprodutos gerados pela indústria. Os efluentes líquidos contendo corantes em solução são gerados em diferentes setores industriais, tais como, têxtil, celulose, papel, couro, pintura, entre outros. O tratamento desses efluentes é uma problemática atual, uma vez que os corantes são moléculas estáveis e recalcitrantes. Dessa forma a busca por novos métodos eficazes de tratamento de efluentes, para diminuir ou eliminar a toxicidade destes é intensa. Pesquisas a nível mundial como trabalhos de: Tan et al (2015), Arim (2015), Franco et al (2016), Vásquez et al (2016), Umpierrez et al (2017) entre outros refletem essa busca.

As pesquisas atuais ilustram o uso de diferentes tecnologias, entre elas: oxidação avançada, membrana de separação, adsorção, biossorção, fotocatalise, troca iônica e outros. A adsorção e ou biossorção segundo Dotto et al (2016), Folleto et al (2016), Umpierrez et al (2017) entre outros, têm se mostrado como uma das técnicas mais utilizadas, devido ao seu baixo custo, baixa necessidade de energia e operação simples.

O conceito mais difundido de adsorção é resumido em “procedimento que envolve a transferência de um constituinte de um fluido para a superfície de uma fase sólida” (Ruthven, 1984). A adsorção é considerada uma operação versátil e acessível, entretanto, o material adsorvente pode encarecer o processo e ou ainda gerar outro resíduo quando esses não podem ser reutilizados.

Comercialmente o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, entretanto, no sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização deste processo pela indústria, fontes alternativas têm sido investigadas. Estes são denominados biossorventes, ou seja, adsorventes geralmente provenientes de origem vegetal com custo de obtenção reduzido e com características estruturais que apresentam sítios ativos. O uso desses biossorventes torna-se mais relevante quando são derivados de um processo agroindustrial, os quais dependendo do volume produzido se tornam um problema ambiental, como destacado por muitos autores. Alguns desses rejeitos agroindústrias que podem ser citados como adsorventes alternativos e que foram utilizados em pesquisas recentes são: cascas de arroz pesquisado por Franco (2016), sementes de mamão utilizados por Arim (2015), palha e bagaço de milho investigados por Vásquez et al (2016), bagaço de butiá estudado por Prestes et al (2016), entre outros. Sendo importante enfatizar que todos esses são constituídos basicamente por materiais ligno-

celulósicos que tem como principal característica serem fibrosos, o que potencializa a presença de sítios ativos, sendo que são esses que favorecem a sorção.

Ribas (2016) aponta que os sólidos adsorventes podem ser utilizados na sua forma natural ou após tratamento físico-químico. O que acarreta no aumento da superfície específica ou à formação de pontos ativos susceptíveis de fixação de certas substâncias

De acordo com Romão (2015), a palha de milho é um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras. Tradicionalmente é um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato.

Esta parte anatômica da espiga do milho representa cerca de 10% do peso da espiga seca, o que permite a estimativa, através de dados da CONAB (2016) referente a safra 2014/2015, de 99,94 milhões de toneladas de palha de milho geradas no mundo. No Brasil, este total produzido na mesma safra pode ser estimado em 8 milhões de toneladas de palha seca, utilizando a mesma base de percentual da espiga. Segundo Casagrande (2014), as fibras da palha de milho possuem uma estrutura celulósica que é constituída por fases cristalinas e amorfas. A fase amorfa tem por característica possuir uma diversidade de grupos funcionais presentes na parede celular da palha, que engloba hemicelulose, lignina e macromoléculas de celulose. Vásquez et al (2016) realça a existência destes grupos funcionais bem como enuncia que estes grupos presentes na superfície da palha de milho têm capacidade de adsorção.

Neste trabalho, objetivou-se estudar a adsorção do corante Verde Malaquita, corante catiônico representativo nos processos industriais, através do biossorvente palha de milho *in natura* e modificada via ultrassom, visando agregar valor tecnológico à palha de milho bem como atribuir importância a esse subproduto do ponto de vista ambiental e econômico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção do corante Verde Malaquita em palha de milho *in natura* e modificada via aplicação de ultrassom.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter a palha de milho em forma de pó;
- Realizar a modificação da superfície da palha de milho pulverizada através da tecnologia de ultrassom assistido;
- Caracterizar o bioissorvente *in natura* e modificado utilizando as técnicas:
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Difração de raios-X (DRX);
 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
 - Ponto de carga zero (pH_{pcz});
- Estudar os efeitos da massa de adsorvente e do pH na adsorção;
- Construir curvas cinéticas de adsorção em diferentes concentrações de corante e ajustar a modelos da literatura;
- Construir curvas de equilíbrio experimentais e ajustar a modelos da literatura;
- Verificar os mecanismos de adsorção através do estudo termodinâmico;
- Aplicar a adsorção em um efluente real;
- Estudar aplicação de modelagem físico-estatística aos dados experimentais.

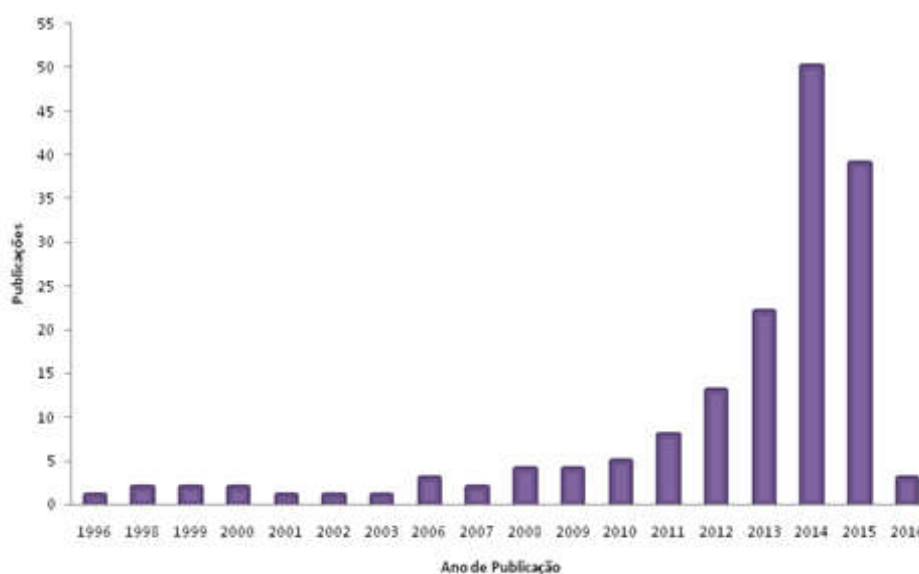
3 ESTADO DA ARTE

Este capítulo expõe uma coletânea dos estudos e pesquisas a nível mundial, obtidas em base de dados no ano de 2016. Antologia acerca do uso da adsorção no tratamento de efluentes e águas residuais contaminadas com corantes e metais pesados.

A busca por anterioridade no tema adsorção de corantes utilizando palha de milho como adsorvente utilizou as palavras chaves: adsorção e resíduo agrícola relacionando as palavras na seguinte composição: (Adsorption+) 3d ((agricultural+ w residue+) or (corn w stover) or (straw)) e como resultado retornou 164 documentos alocados na classificação internacional de patentes C02F-101 ou C02F-103.

A busca na base de dados Questel Orbit indicou que a técnica adsorção com biossorventes é atual e está em constante desenvolvimento, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1- Patentes depositadas na área de adsorção com resíduos agrícolas



Fonte: Questel Orbit 2016

Ademais, salienta-se que o país que mais desenvolve e protege o conhecimento tecnológico nessa área é a China, despontando frente aos outros países, considerando depósitos de patentes de 1996 a 2016, conforme a Tabela 1.

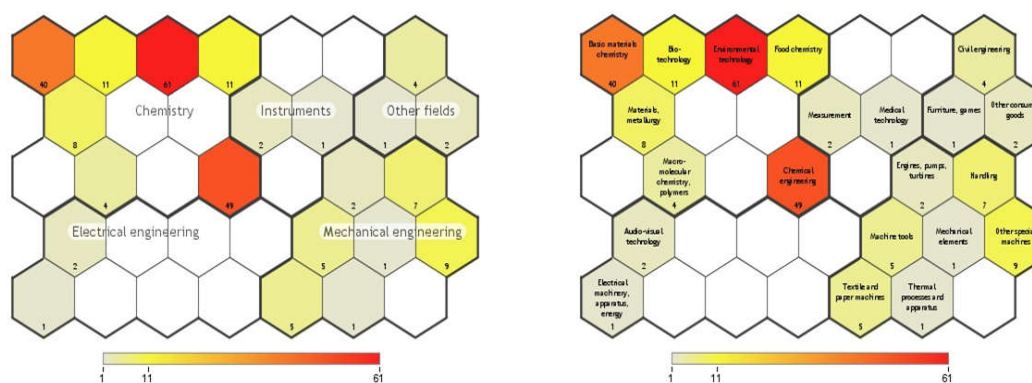
Tabela 1- Total de publicações por país de origem

País	Publicações
China	155
Japão	4
Republica da Coréia	2
Estados Unidos	1
França	1

Fonte: Questel Orbit 2016

Com o resultado da busca por anterioridade foi evidenciada que aplicação do domínio tecnológico e das pesquisas em adsorção é direcionada nas áreas da engenharia química, com maior concentração no desenvolvimento de tecnologias e de materiais, de acordo com a Figura 2.

Figura 2- Distribuição do resultado da busca referente ao domínio tecnológico



Fonte: Questel Orbit 2016

Alguns dos documentos apresentados como resultados da busca por anterioridade apontam dados e informações relevantes para essa pesquisa, tais como:

1. HUNAN UNIVERSITY.XINGZHONG, YUAN ET AL, **Biological adsorbent, preparation and their use of Methylene Blue dye to remove wastewater.**B01J-020/24 B01J-020/30 C02F-001/28 C02F-103/30. CN103657602 A 2014-03-26.A invenção relaciona-se com os domínios técnicos e caracterização de um subproduto gerado em etapa de escória. Método de preparação dos mesmos, e sua aplicação para a remoção do corante azul de metileno das águas residuais.
2. XIAN POLYTECHNIC UNIVERSITY.YANJUN, TAN ET AL. **Method of dyeing wastewater using waste straw processing.**B01J-020/24 C02F-001/28 C02F-103/30 CN103896357 A 2014-07-02.Essa invenção divulga um método para o tratamento de águas residuais da etapa de tingimento através da adição de resíduos de palha de milho.
3. CHENGDU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. TAO, WAN .**Preparation method of crop straw dye adsorption material.**B01J-020/26 B01J-020/30 C02F-001/28 C02F-103/30 C08F-004/40 C08F-220/56 C08F-222/02 C08F-226/10 C08F-289/00.CN103881033 A 2014-06-25.A invenção refere-se a um método de preparação da palha de milho para usar na adsorção de residuo de efluentes contaminados com corantes. O método de preparação é caracterizado por compreender as etapas do processo de modificação da superfície do biossorvente.
4. UNIVERSITY OF SHANGHAI FOR SCIENCE & TECHNOLOGY.**Sync recovery of heavy metal adsorption mineralizer and its sediment body of water and its preparation method.**B01J-020/26 B01J-020/30 C02F-001/28 C02F-011/00 C02F-101/20.CN105536739 A 2016-05-04. A invenção propõe a sincronização de adsorvente orgânico com reagentes que tenham afinidade com efluentes contaminados com metais.

O resultado da busca em base de patentes juntamente com a busca em periódicos e dissertações norteará a revisão bibliográfica deste trabalho bem como a execução dos experimentos.

4 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Neste capítulo será abordado um panorama geral sobre os efluentes têxteis e técnicas de tratamento, com ênfase na adsorção para o tratamento de efluentes contendo corante Verde Malaquita; Principais adsorventes utilizados com exaltação no biossorvente palha de milho, incluindo a caracterização, o estudo das propriedades físicas e químicas, além da aplicação de ondas ultrassom como pré-tratamento à adsorção.

4.1 EFLUENTES TEXTEIS

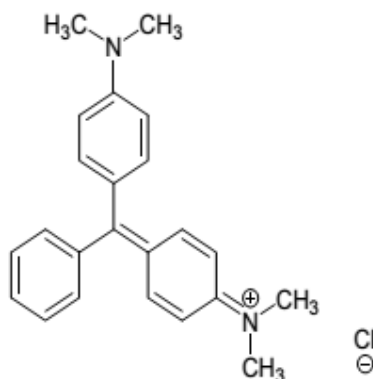
As indústrias têxteis estão entre as maiores usuárias de água, e por este motivo acabam gerando grandes volumes de efluentes. Isso ocorre porque a maioria dos processos acontece em meio aquoso, necessitando de até 400 litros de água por quilograma de tecido processado, dependendo do tipo de fibra (algodão, lã, fibras sintéticas) e do tipo de acondicionamento (novelo, tecido, tecido estampado) (UEDA 2006). Segundo Silva (2015), esse segmento industrial tem abrangência desde a produção dos fios, seja sintéticos ou naturais, beneficiados até a produção dos tecidos ou produtos finais. O objetivo principal é transformar fibras em fios, os fios em tecidos e os tecidos em peças de vestuário têxteis ou em artigos para aplicações técnicas. A produção envolve diversas etapas incluindo diversos tratamentos químicos. Os efluentes têxteis são ricos em produtos químicos variados incluindo os corantes naturais e os sintéticos.

A indústria têxtil apresenta grande variedade de combinações de processos produtivos, alto consumo de produtos químicos, diversidade de equipamentos e matérias-primas. Segundo Hassemer et al (2012), a principal origem dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis é proveniente dos processos de lavagem, tingimento e acabamento. A cor forte é a característica visual mais notória do efluente têxtil e está associada aos corantes, principalmente àqueles solúveis em água e que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento e que, na lavagem, transferem-se para o efluente. O efluente gerado é caracterizado por apresentar alta variabilidade e por vazões e cargas de poluição muito variáveis, diferenças de coloração, pH e temperatura, conjugados com valores elevados de DQO e baixa DBO, alguns sais inorgânicos, compostos orgânicos diversos, e em alguns casos, metais pesados.

Para Resende (2012), o efluente têxtil tem a característica de difícil degradabilidade, alta carga de DBO e DQO, pH alcalino e diversidade de contaminantes. Dessa forma efluentes provenientes da indústria têxtil têm sido considerados como os mais poluentes entre os setores industriais, em termos de volume e composição.

Dentre os corantes catiônicos, destaca-se o corante Verde de Malaquita (MG do inglês *Malachite Green*), também conhecido por verde básico⁴, cuja estrutura química está apresentada na Figura 3. O Verde Malaquita se apresenta em estado sólido em forma cristalina e, além de a sua utilização na área têxtil, ele apresenta ampla aplicação na área veterinária como fungicida e bactericida para piscicultura.

Figura 3-Estrutura Molecular do Corante Verde Malaquita



Fonte: Vásquez et al 2016

A toxicidade do corante aumenta com o tempo de exposição, temperatura e concentração. É atribuído a esse corante, problemáticas ambientais tais como ser carcinogênico, mutagênico, teratogênico, tóxico, causar fraturas cromossômicas. Além disso, ocorrem alterações significativas em parâmetros bioquímicos do sangue de peixes expostos ao MG. Em geral, os metabólitos provenientes da degradação do MG, como o verde de leucomalaquita, acumulam-se nos tecidos adiposos e sua eliminação é fortemente dependente do teor de gordura em cada indivíduo.

Segundo Peruzzo (2003), o corante Verde Malaquita possui alta solubilidade em água e álcoois metílico, etílico e amílico. Em soluções aquosas apresenta uma coloração verde

azulada com uma absorção máxima de radiação eletromagnética em 617 nm. Em pH extremo muda de cor, sendo amarelo abaixo de pH 2, verde em pH 2, verde azulada em pH 11.6 e incolor em pH 14.

Em meios alcalinos (faixa de pH entre 8,0 e 11,0), os valores de remoção tendem a uma estabilização. Nessa faixa de pH, ocorre a descoloração de forma mais intensa, devido a uma reação química entre o corante e os íons OH⁻(presentes em excesso na solução). Os íons OH⁻ atacam o átomo central de carbono da molécula de MG, interrompendo a ressonância e formando uma base carbinol. Esse composto formado é incolor, o que explica os altos percentuais de remoção na referida faixa de pH . Apesar da remoção de cor ser quase completa em pH acima de 8,0, o corante ainda continua em solução, Hassan e Jamal (2011).

4.2 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Atualmente, vários processos estão sendo extensivamente utilizados para o tratamento de efluentes têxteis e dentre eles podem ser mencionados: a adsorção, a precipitação, a coagulação, a biodegradação, a degradação química e os processos de oxidação avançada envolvendo técnicas eletroquímicas.

Segundo Figueiredo (2012), esses métodos podem ser agrupados em duas categorias: (i) os que destroem os compostos coloridos, através de reações químicas (processos de oxidação química, biológica e de redução), e (ii) os que removem o corante (coagulação/floculação, separação por membranas e adsorção). A Tabela 2 apresenta processos de tratamento convencionais (coagulação e floculação, biodegradação e adsorção com carvão ativado), processos de recuperação estabelecidos (separação por membranas, troca iônica e oxidação), além de processos de remoção emergentes (processos oxidativos avançados, biossorbentes seletivos e biomassas) de corantes.

Tabela 2-Processos de tratamento de efluentes

Tecnologia	Vantagem	Desvantagem
Separação por membranas	Remove a maioria dos tipos de corantes; gera um efluente tratado de alta qualidade	Altas pressões; alto custo; dificuldade em tratar grandes Volumes.
Biodegradação	Economicamente atraente	Processo lento, onde é necessário criar um ambiente favorável; exige manutenção e nutrição.
Troca Iônica	Sem perda de adsorvente na regeneração; processo eficiente.	Alto custo; não é eficaz para remoção de corantes dispersos.
Oxidação	Processo rápido e eficiente.	Alto custo de energia; necessidade de uso de outros produtos químicos.
Processos Oxidativos avançados	Baixa produção de lodos; pouco ou nenhum consumo de produtos químicos; eficiente para corantes recalcitrantes.	Alto custo; ocorre formação de subprodutos
Biossorventes Seletivos	Econômico; não é necessária regeneração; alta seletividade.	Requer modificação química; processo não-destrutivo.
Adsorção com carvão ativado	Um dos adsorventes mais eficazes; grande capacidade de produzir efluente tratado de alta qualidade.	Ineficazes contra corantes dispersos e a regeneração é um obstáculo econômico; é um processo não destrutivo.
Biomassas	Baixo custo operacional; boa seletividade e eficiência, sem efeitos tóxicos sobre os microorganismos.	Processo lento; o desempenho depende de alguns fatores externos (pH, sais presentes no meio).

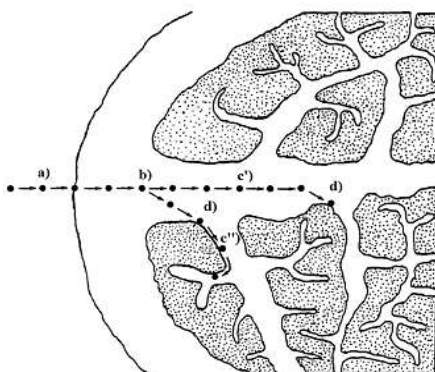
Fonte: adaptado De Marco, 2015.

4.3 ADSORÇÃO

Conforme Gomide (1988) adsorção é o termo empregado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido (gasoso ou líquido), concentram-se sobre uma superfície sólida. Segundo Arim (2015), o fenômeno da adsorção é um processo de desequilíbrio entre duas fases, na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada adsorbato. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância (adsorbato) sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção, ou seja, a adsorção é o resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido que atraem as moléculas do fluido em contato.

Clark (2010) salienta que a adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas acima da superfície sólida (unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em várias camadas (multimolecular). A quantidade adsorvida normalmente varia entre 5 e 30 % da massa do sólido adsorvente, podendo chegar a 50 %. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se na superfície externa do sólido, quanto maior a área superficial real por unidade de massa do sólido, mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente partículas sólidas porosas. O diâmetro da molécula de adsorbato também é muito importante na adsorção. Caso os poros do adsorvente sejam pequenos, moléculas grandes de adsorbato não alcançarão os sítios de adsorção no interior dos sólidos, diminuindo assim a capacidade de adsorção (GEANKOPLIS, 1993). Weber e Smith (1986) salientam que de um modo geral, o processo de adsorção ocorre como ilustrado na Figura 4.

Figura 4- Etapas envolvidas na adsorção



Fonte: adaptado de Weber e Smith 1986

As quatro etapas principais podem ser descritas como: a) transporte do adsorbato do seio da solução até a interface com o filme estagnado que circunda as partículas de

adsorvente; b) difusão do adsorbato através desse filme estagnado (difusão externa); c) difusão do adsorbato no líquido intersticial do adsorvente e superficialmente ao longo dos poros (difusão intrapartícula); c') difusão no líquido intersticial; c'') difusão superficial ao longo do poro; d) adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente.

O fenômeno de adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que passa a apresentar insaturações. A intensidade dessas forças depende da natureza do sólido principalmente das características da superfície e do tipo das moléculas adsorvidas. Além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os pontos ativos ou até que as condições da superfície sejam alteradas com a temperatura de modo a reduzir as forças de atração. Em algumas condições o fenômeno é irreversível (GOMIDE, 1988). Segundo Atkins e De Paula (2008), dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção, a adsorção física (fisiissorção) e a adsorção química (quimissorção).

a) Adsorção física: é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. Moreira (2010) realça que esse fenômeno é causado por forças de interação molecular, forças de Van der Waals. A adsorção física apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimissorção. Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção são insuficientes para proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorbato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisiissorvidas

b) Adsorção química: Segundo Dotto (2010) ocorre quando há adsorção na superfície de um sólido com a formação de ligações químicas entre as espécies de valência livres do sólido e do adsorbato. Moreira (2010) indica que a natureza das espécies envolvidas é o que definirá a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução bem como libera uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

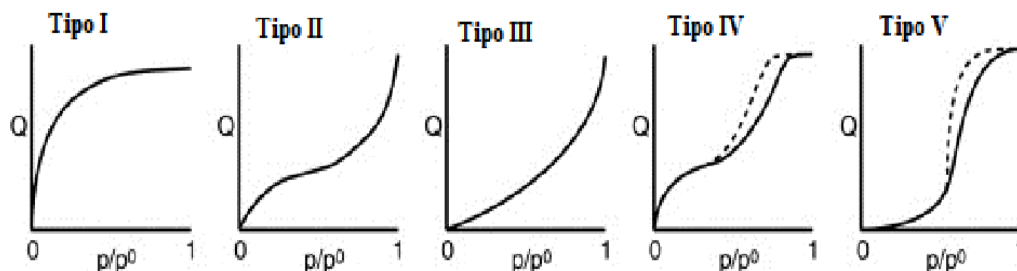
Arim (2015) salienta que para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção, estudos devem ser realizados a fim de determinar os fatores que afetam o processo, os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos da adsorção.

4.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção representam e descrevem, através de equações matemáticas, o comportamento adsorptivo de qualquer substância de um fluido em fase sólida. Nunes (2009) afirma que as curvas cinéticas, chamadas isotermas, quantificam a eficiência da adsorção, podendo prever a quantidade de adsorvente necessário para a retirada total ou parcial de adsorbato de um meio a temperaturas constantes. De acordo com Giles et al (1960) a condição de equilíbrio é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich entre outros.

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1985, a maioria das isotermas de fisiossorção pode ser agrupada, como pode ser visualizado na Figura 5.

Figura 5- Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC



Fonte: adaptado De Marco, 2015

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, como explica Giles et al (1960), a isoterma reversível do Tipo I ocorre comumente em sólidos microporosos como, carvão ativado, zeólitas, e em alguns óxidos porosos. É conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma reversível do Tipo II é obtida em adsorventes não-porosos ou macroporosos, e não apresenta restrição quanto à adsorção em monocamada. As isotermas

reversíveis do Tipo III são raras, a adsorção inicial é lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas. A característica das isotermas de adsorção do Tipo IV e V é a condensação capilar, comum em materiais mesoporosos. Al-Rashed et al (2012) afirma que as isotermas mais utilizadas nos processos de adsorção de corantes em relação ao equilíbrio, são a de Freundlich, de Langmuir e de Sips.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela equação 1 (Zhang et al. 2010)

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica, aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade. Segundo Suzuki (1990), não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 2.

O modelo de Sips, segundo Bonnetto (2016) contempla ambos os comportamentos descritos por Langmuir e por Freundlich, incorporando um terceiro parâmetro em uma equação empírica, onde mS é a constante exponencial de Sips, que situa-se em um intervalo de zero a um. Na ocorrência de baixa concentração de adsorbato retida no sólido, o modelo comporta-se como o modelo de Freundlich; quando a quantidade adsorvida é alta, o modelo comporta-se como o modelo de Langmuir, predizendo com confiança um valor para capacidade teórica máxima de adsorção. A equação do modelo de Sips é expressa de acordo com a Equação 3. Esses modelos estão sumarizados na Tabela 3:

Tabela 3- Sumarização dos modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelo	Equação
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (1)$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (2)$
Sips	$q_e = \frac{q_{mS} (k_S C_e)^{mS}}{1 + (k_S C_e)^{mS}} \quad (3)$

Onde, q_e = quantidade de adsorbato retida no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e = concentração atingida no equilíbrio (mg L^{-1}); n = constante adimensional relacionada à capacidade e à intensidade da adsorção; q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); k_F = constante isotérmica de Freundlich; k_L = constante de Langmuir (L mg^{-1}), q_{mS} = é a capacidade máxima teórica de adsorção de Sips (mg g^{-1}), k_S é a constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1}), mS é a constante exponencial de Sips.

4.3.2 Termodinâmica de adsorção

De acordo com Geankoplis (1993) os parâmetros termodinâmicos fornecem informações essenciais para o entendimento do processo de adsorção. Os parâmetros podem ser estimados através das equações de Gibbs e de Van't Hoff (Anastopoulos e Kyzas, 2016):

1. Variação de energia livre de Gibbs de adsorção padrão (ΔG°_{ads}): prediz a espontaneidade do processo e pode ser estimada de acordo com a Equação 4:

$$\Delta G^\circ_{ads} = - R T \ln k_C \quad (4)$$

onde T é a temperatura em K, R a constante dos gases e k_C é a constante de equilíbrio, que representa a relação entre a constante de Langmuir (k_L), a capacidade máxima de adsorção (q_m) e a massa específica da solução (ρ_{sol}). Essa relação pode ser calculada de acordo com a Equação 5:

$$K_C = q_m k_L \rho_{sol} \quad (5)$$

Os valores negativos para ΔG°_{ads} indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável, sendo que quanto mais negativo for esse valor, maior deverá ser a afinidade do adsorvente pelo adsorbato.

2. Variação da entalpia de adsorção padrão (ΔH°_{ads}): indica através do sinal se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e através da magnitude do valor do ΔH°_{ads} a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorbato na condição de equilíbrio;

3. Variação da entropia de adsorção padrão (ΔS°_{ads}): aponta o grau de desordem do sistema após a adsorção.

Zheng et al (2014) ainda salientam que a variação da entalpia e da entropia do processo de adsorção podem ser estimadas, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta $\ln k_C$ versus $1/T$ proveniente da equação de van't Hoff, expressa pela Equação 6:

$$\ln k_C = \frac{-\Delta H^\circ_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} \quad (6)$$

Fujiwara et al (2007) explica que para valores de ΔH°_{ads} positivos, o processo de adsorção é de natureza endotérmica, ocorrendo absorção de energia, enquanto que valores negativos caracterizam um processo exotérmico, com liberação de energia. Bonetto (2016) salienta que a magnitude de ΔH°_{ads} indica o tipo de adsorção que ocorre no processo: energias baixas (da ordem de 5 – 40 kJ mol⁻¹) são características de adsorção física, enquanto que energias mais elevadas (da ordem de 80 – 800 kJ mol⁻¹) sugerem adsorção química. No que se refere a ΔS°_{ads} , quando seu resultado é maior do que zero, o mesmo representa um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção. Entretanto, valores negativos de ΔS°_{ads} sugerem uma redução da aleatoriedade na interface sólido/solução, devido às interações existentes entre adsorvente e adsorbato.

4.3.3 Cinética da adsorção

Os estudos cinéticos são essenciais, uma vez que descrevem a dinâmica do processo de adsorção, ou seja, a velocidade de adsorção do adsorbato a que por sua vez controla o tempo de residência na interface solução-adsorvente. Conforme Ribas (2016), a cinética do processo de adsorção depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorbato, tais como, propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho da partícula), propriedades do adsorbato, concentração do adsorbato na solução e interações existentes entre o adsorbato e o adsorvente. Para Bonetto (2016) as etapas que controlam efetivamente a cinética de adsorção são geralmente os mecanismos de difusão externa, de difusão intrapartícula ou ambos.

Nesse sentido, conforme Russo et al (2015), alguns modelos foram propostos para descrever o comportamento cinético dos processos de adsorção, podendo ser divididos em três categorias principais :

a) modelos reacionais, baseados em taxas de reações químicas (ARM: Adsorption Reaction Model), que consideram que a adsorção pode ser expressa como uma reação química;

b) modelos difusionais, baseados nos processos de transferência de massa (ADM: Adsorption Difusional Model), onde os caminhos difusionais do adsorbato são levados em consideração;

c) modelos exponenciais duplos (DEM: Double Exponential Model), que consideram termos de difusão interna e externa.

Segundo Zazycki (2016), os modelos cinéticos mais estudados na adsorção são os modelos reacionais sub-divididos em modelo de Pseudoprimeira Ordem, modelo de Pseudossegrunda Ordem e modelo de Elovich. Russo et al (2015) salienta que esses também são os modelos mais simples, uma vez que seus parâmetros podem ser facilmente obtidos por meio de regressões lineares ou não lineares

4.3.3.1 Pseudoprimeira ordem

A equação de pseudoprimeira ordem, também conhecida por equação de Lagergren, é provavelmente o modelo mais antigo conhecido para descrever a taxa de sorção em sistemas de fase líquida. Além disso, tem sido uma das equações cinéticas mais amplamente utilizadas até o momento. Plazinski et al (2009) apresenta o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, em sua forma diferencial, conforme a Equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Onde q_e e q_t são as quantidades de adsorbato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg g^{-1}); e k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1}). Russo et al (2015) apresenta a solução para a Equação 7 pelo método da separação de variáveis, nas condições limites $q_t(0) = 0$ e $q_t(t) = q_t$, o que origina a Equação 8 :

$$q_e = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

4.3.3.2 Pseudosegunda ordem

A cinética de pseudosegunda ordem está geralmente associada às situações nas quais a taxa do processo direto de adsorção/dessorção controla as demais cinéticas de sorção e pode ser descrita pela Equação 9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

onde k_2 é a constante cinética de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$). A Equação 9 também pode ser solucionada pelo método de separação de variáveis e utilizando os mesmos limites da Equação 7, originando a Equação 10:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

Uma das principais vantagens da equação de pseudosegunda ordem é a capacidade de estimar valores reais da quantidade de adsorbato retida no adsorvente no equilíbrio (q_e), pois esse sofre uma pequena influência do erro experimental aleatório. Além disso, a constante cinética de pseudosegunda ordem (k_2) também é fortemente dependente da concentração inicial de soluto utilizada e diminui com o aumento da concentração do mesmo.

4.3.3.3 Elovich

Bonetto (2016) afirma que a equação cinética de Elovich é apropriada para processos que envolvem a adsorção química de gases na superfície sólida sem dessorção de produtos, caracterizado pelo decréscimo da velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície. Entretanto, esse modelo resultou em bom ajuste para a adsorção em soluções aquosas como nos trabalhos de Dotto (2010), utilizando quitosana para remover corantes alimentícios e para Zazycki (2016), que investigou quitina, quitosana e carvão ativado para remover metais de solução; O modelo cinético de Elovich, em sua forma diferencial pode ser representado conforme a Equação 11:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha_E e^{(-\beta_E q t)} \quad (11)$$

onde α_E é a taxa inicial de velocidade de adsorção ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) e β_E indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção (g mg^{-1}). A Equação 11 também pode ser solucionada da mesma forma e com os mesmos limites das Equações 8 e 10, o que origina a Equação 12.

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln(t) \quad (12)$$

4.3.3.4 Avrami

O modelo cinético desenvolvido por Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) descreve como a extensão da transformação de fase de um dado material ocorre em função do tempo e da temperatura. Este modelo cinético pode ser estudado através de transformações de fases isotérmicas e não isotérmicas. A cinética da cristalização é interpretada a partir do modelo de crescimento de núcleos e cristalização formulado por Avrami. Este modelo descreve a dependência temporal da fração cristalizada conforme Equação 13.

$$q = q_{Av}(1 - e^{(-Kt)^n}) \quad (13)$$

em que q_{Av} é a capacidade de adsorção na equação de Avrami no respectivo tempo de reação, K é a constante cinética desse modelo e n é o expoente.

4.3.3.5 Ordem geral

Ribas (2016) salienta que o processo de adsorção na superfície do adsorvente é assumido como a etapa determinante (lenta) da taxa de adsorção. Sendo assim, foca-se na concentração de adsorbato na solução e na mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção. Assim a Equação 14 descreve a cinética de ordem geral.

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[K_n q_e^{n-1} t^{(n-1)} + 1]^{1/(1-n)}} \quad (14)$$

Onde k_n é a constante da taxa de adsorção ($\text{min}^{-1}(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})^{n-1}$); n é a ordem da adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade adsorvida a qualquer tempo t (mg g^{-1}). Teoricamente, o expoente n na Equação 14 pode ser um valor inteiro ou um número fracionário.

4.4 MATERIAS ADSORVENTES E BIOSORVENTES

Os materiais adsorventes comerciais frequentemente utilizados em instalações industriais são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, argilas e alumino silicatos, devido as suas propriedades como: grande área superficial, alta porosidade e reatividade da superfície. De acordo com Yagub et al (2014), o adsorvente que apresenta maior capacidade de retenção conhecido até então é o carvão ativado; entretanto, sua ampla utilização acaba se tornando limitada por algumas razões, entre elas: elevado preço do material, principalmente quando empregado na forma granular e para uso em colunas recheadas; é um material corrosivo, tornando seu armazenamento e transporte complicados; necessita de regeneração térmica ou mesmo substituição por carvão virgem quando saturado.

Autores como Bonetto (2016), De Marco (2015), Ribas (2016), Zazycki (2016), entre outros, citam que a busca por adsorventes alternativos é constante e esses devem apresentar características que favoreçam a retenção de espécies orgânicas e/ou inorgânicas, conforme o objetivo desejado. Entre essas características destacam-se a seletividade, estabilidade térmica, porosidade, resistência mecânica, possibilidade de regeneração, elevada capacidade para promover a separação de maneira econômica, baixo poder de aglomeração, elevada inércia química, alta densidade e afinidade com o adsorbato, ademais todos salientam que a área superficial do adsorvente é um dos fatores mais importantes nos processos de adsorção, uma vez que este é um fenômeno de superfície.

Os estudos envolvendo utilização de adsorventes ou biossorventes alternativos ao carvão ativado, para remoção de corantes em soluções aquosas, tiveram seu início na década de 80 e a busca por anterioridade relativo a aplicação da técnica adsorção com biossorventes é atual e está em constante desenvolvimento. Alguns autores apontam em

seus estudos o uso e a origem desses adsorventes alternativos como sendo desde subprodutos industriais (como pneus gastos, cinzas de carvão e espuma de poliuretano) testados por Saleh et al (2014) e Vinhal et al(2015) e os resíduos agroindustriais (como a casca do arroz, os bagaços de frutas, a casca de pinhão, entre outros) referidos em trabalhos de Arim (2015); Prestes et al(2016), Franco (2016) entre outros.

Nesse contexto, segundo Rangabhashiyam et al (2013) e Romão (2015) é possível enfatizar que resíduos agroindustriais podem se apresentar como uma fonte econômica e ambientalmente correta de adsorventes. Realçando que resíduos agroindustriais apresentam elevado potencial adsorptivo para várias classes de poluentes, devido aos componentes básicos desses materiais, que incluem celulose, hemicelulose e lignina, além de lipídios, proteínas, enzimas e hidrocarbonetos, contendo uma ampla variedade de grupos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção.

4.4.1 Palha de milho

Conforme Freixial e Barros (2012), o milho (*Zea mays L.*) é uma planta que pertence à família Gramineae/Poaceae. O caráter monóico e a sua morfologia característica resultam da supressão, condensação e multiplicação de várias partes da anatomia básica das gramíneas. Os aspectos vegetativos e reprodutivos da planta de milho podem ser modificados através da interação com os fatores ambientais. O milho é uma das mais eficientes plantas armazenadoras de energia existentes na natureza.

Segundo a CONAB (2016) a produção mundial de milho para a safra 2016/2017 deve se manter acima de 1 bilhão de toneladas, enquanto o Brasil tem como estimativa inicial de 80 milhões de toneladas, espalhadas em 975,9 mil hectares de área plantada.

Casagrande (2014) aponta que a produção de milho gera elevadas quantidades de subprodutos como palha, sabugo e caule. De acordo com Paes et al (2008), a palha de milho representa cerca de 10% em peso da espiga seca e geralmente é utilizada como adubação complementar na cobertura de solo após a colheita do milho e a pequena parcela deste resíduo que é reaproveitado utiliza-se como alimentação animal e na produção de artesanatos .

Conforme Zhang et al (2013), a palha de milho é uma biomassa enriquecida de açúcar, composta de uma mistura de celulose, hemiceluloses e lignina. Enquanto Salazar et al (2005) a classifica como uma fibra natural do tipo lignocelulósica. Para Castro (2009), lignocelulósicos são materiais fibrosos, que formam matrizes complexas constituídas de

celulose, um rígido polímero de glicose de alta massa molar. Uma molécula de celulose pode ter áreas com configuração ordenada, rígida e inflexível em sua estrutura (celulose cristalina) e outras áreas de estruturas flexíveis (celulose amorfa). Essas diferenças são responsáveis por algumas variações de comportamento físico. Enquanto a hemicelulose é um polímero de baixo peso molecular formado por uma variedade de unidades de açúcar como β -D-xilose, β -D-manose, β -D-arabinose, entre outros. A lignina é um polifenol construído de unidades de fenil-propanas (C_6-C_3). Diferente da celulose, a lignina não tem estrutura cristalina e é considerado um polímero amorfo. A lignina é considerada como um dos materiais mais resistentes na natureza. Na biomassa vegetal, a lignina está associada juntamente com a celulose e hemicelulose, o que impede a degradação desses materiais, isto é, a lignina confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim, como uma classe de materiais correlatos.

Os materiais lignocelulósicos são encontrados na biomassa vegetal. Descrita como matéria orgânica produzida, tanto pelas espécies vegetais, como por seus resíduos tais como: Florestas, produtos agrícolas, gramíneas com alto rendimento em fibras (bambu, sisal, juta, rami), resíduos agroindustriais (bagaço de cana de açúcar, palha de milho, palha de arroz).

Casagrande (2014) reafirma a estrutura celulósica da palha de milho, enfatizando que é constituída por fases cristalinas e amorfas, onde a fase amorfa tem por característica possuir uma diversidade de grupos funcionais presentes na parede celular da palha, que engloba: hemicelulose, lignina e macromoléculas de celulose. Estes grupos presentes na superfície têm capacidade de adsorção através de interações químicas.

Vásquez et al (2016) salienta o uso da palha de milho para adsorção de corantes bem como cita a importância de fazer pré-tratamento na superfície do material para potencializar a capacidade de sorção.

4.5 TRATAMENTO ULTRASÔNICO

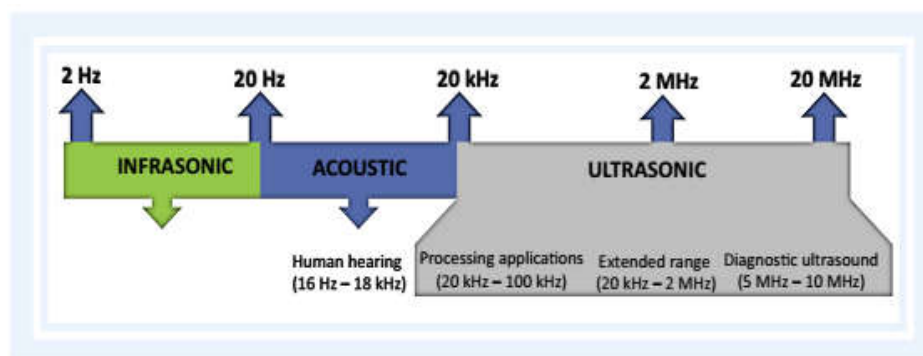
Segundo Bernardo et al (2016), o ultrassom tem sido utilizado desde o início do século XX pela medicina, indústria química, engenharia e na área de alimentos.

O ultrassom é um conjunto de ondas sonoras com vibrações mecânicas de alta frequência e sua aplicação em diferentes processos da indústria tem sido amplamente pesquisada (CHU ET AL 2015). Segundo Okuno et al (1986), a atenuação de uma onda

ultrassônica obedece a lei exponencial $I = I_0 e^{-2\alpha x}$, onde I = intensidade do ultrassom após atravessar a espessura x de um material com coeficiente de atenuação α ; I_0 = intensidade inicial do ultrassom; e = base dos logaritmos naturais.

Bernardo et al (2016) enfatiza que os ultrassons são ondas mecânicas acústicas, que necessitam de um meio para se propagarem, as quais possuem frequência acima de 20 kHz. Alves et al (2013) aponta que as ondas ultrassônicas são classificadas em dois grandes grupos, dependendo da sua frequência e intensidade. Alta frequência (2 a 20 MHz) e baixa intensidade ($<1 \text{ Wcm}^{-2}$) compõem ultrassons de baixa energia, que não são destrutivos e podem ser empregada na área de alimentos, principalmente, em técnicas analíticas para promover informações sobre propriedades físico-químicas, composição, estrutura e estado físico de alimentos. Já o ultrassom de alta energia possui baixa frequência (20 a 100 kHz) e desenvolve níveis de intensidade mais altos (10 a 1000 Wcm^{-2}), com energia suficiente para romper ligações intermoleculares, capazes de modificar algumas propriedades físicas e favorecer reações químicas. A Figura 5 ilustra as escalas de frequência de aplicação do ultrassom.

Figura 6-Escalas de frequência do ultrassom



Fonte: Ojha et al 2017

Yao (2016) explica que a aplicação de ondas ultrassônicas promove aumento na transferência de calor e de massa. De acordo com Bernardo et al (2016), quando aplicado o ultrassom em sistemas líquidos e suspensões, ocorre alternância de compressão (pressão positiva) e rarefação (pressão negativa) nas ondas, ocorrendo o fenômeno chamado

cavitação, sendo este fenômeno caracterizado pela formação, crescimento e colapso de bolhas em líquidos irradiados com som de alta intensidade.

Para Acisli et al (2016) o colapso das bolhas causadas pela cavitação produz aquecimento local intenso e altas pressões, com tempos de vida muito curtos. Nas nuvens de bolhas cavitadoras, esses pontos quentestêm temperaturas equivalentes de aproximadamente 5.000 K, pressões de cerca de 1.000 atm etaxas de aquecimento e arrefecimento superiores a 10^{10} K s^{-1} .

Yao (2016) enfatiza que quando os líquidos que contêm sólidos são irradiados com ultrassom, fenômenos relacionados podem ocorrer, ou seja, quando a cavitaçãoocorre perto de uma superfície sólida estendida, o colapso da cavidade não é esférico e ocorrem jatos de alta velocidade de líquido na superfície. Estes jatos e ondas de choque associadas podem causarmodificações superficiais substanciais e expor superfícies, pois a irradiação ultrasônica das suspensões de líquido-pó acarreta em colisões entre partículas em alta velocidade e assim as colisões resultantes são capazes de induzir mudanças dramáticas na morfologia superficial, na composição e na reatividade do material.

4.6 ESTUDO E MODELAGEM FÍSICO–ESTATÍSTICA

Conforme os estudos de Marwa et al (2016), a física estatística estabelece a conexão entre a termodinâmica macroscópica e a descrição microscópica do sistema.

Franco et al (2015) salienta que os modelos baseados em física estatística podem ser desenvolvidos com base no conjunto canônico da física estatística. A partir destes modelos, é possível elucidar o processo de adsorção a nível molecular baseado nas propriedades macroscópicas dos materiais. Além disso, segundo Sellaoui et al (2016), os parâmetros físico-químicos como número de moléculas por sitio (n), quantidade adsorvida na saturação (Q_{sat}), densidade dos locais receptores (N_M) e energia de adsorção (ϵ) podem ser estimados.

Usando a definição geral da função de partição contendo as propriedades estatísticas dos sistemas adsorventes, Khalfaoui et al (2003) desenvolveram novos modelos para representar as curvas de isotermas de adsorção. A partir dessas destaca-se os três modelos descritos por Sellaoui et al (2016), que relacionam as camadas de adsorção ou densidade dos locais receptores (N_M) e as energias de adsorção bem como as quantidades adsorvidas O modelo M1 é o modelo geral e descreve um sistema de multicamadas de

adsorção. Nesse modelo assume-se que a primeira camada de moléculas do adsorbato interage com a superfície do adsorvente via uma primeira energia ($-\varepsilon_1$) e as próximas camadas interagem com a superfície do adsorvente via uma segunda energia ($-\varepsilon_2$), sendo considerado que o total de camadas nesse modelo geral é expresso por $1+N_2$. Para o modelo M2 considera-se $N_2=1$ ou seja, formação de apenas duas camadas, onde a primeira interage com a superfície do adsorvente via energia ($-\varepsilon_1$) e a segunda via ($-\varepsilon_2$). Enquanto para o modelo M3 a consideração é que existe apenas uma camada adsortiva e assim $N_2=0$, logo existe apenas uma energia associada a esse modelo (ε). Os modelos descritos estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4-Expressões de funções de partição e modelos

Modelo	Função de partição de um site receptor	Função de partição total	Número total de camadas formadas	Expressão do modelo
<i>M1</i>	$z_{g_{c_1}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\mu)} \frac{1 - (e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)})}{1 - e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)}}$	$Z_{g_c} = (z_{g_{c_1}})^{N_M}$	$1 + N_2$	$Q = nN_M [F_1(c) + F_2(c) + F_3(c) + F_4(c)] / [G(c)]$
<i>M2</i>	$z_{g_{c_2}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\mu)}$	$Z_{g_c} = (z_{g_{c_2}})^{N_M}$	$1 + N_2 = 2$	$Q_a = nN_M \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^n + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}$
<i>M3</i>	$z_{g_{c_3}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon + \mu)}$	$Z_{g_c} = (z_{g_{c_3}})^{N_M}$	$1 + N_2 = 2 = 1$	$Q = \frac{nN_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c}\right)^n}$

Fonte: Sellaoui et al 2016

Em todos os modelos, n , representa o número de moléculas por local, N_M a densidade do local do receptor, $c_{1/2}$ a concentração à meia saturação, c_1 e c_2 representam a concentração à metade da saturação da primeira e da segunda camada, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões deste trabalho estão apresentados na forma de dois artigos, submetidos às revistas ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH de qualis B1, que se encontra em status de minor review, e CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING de qualis A2, o qual já foi aceito para publicação. Ambas na área de engenharias II. Os mesmos estão estruturados de acordo com a formatação do periódico o qual foi submetido.

5.1 ARTIGO 1: APPLICATION OF ULTRASOUND MODIFIED CORN STRAW AS ADSORBENT FOR MALACHITE GREEN REMOVAL FROM SYNTHETIC AND REAL EFFLUENTS.

Diana Ramos Lima¹, Laura Klein¹, Guilherme Luiz Dotto^{1*}

5.2 ARTIGO 2: PHYSICOCHEMICAL AND THERMODYNAMIC STUDY OF MALACHITE GREEN ADSORPTION ON RAW AND MODIFIED CORN STRAW.

Diana R. Lima¹, Lotfi Sellaoui², Laura Klein¹, Glaydson S. Reis³, Éder C. Lima³, and

GuilhermeL.Dotto^{1.*}

*Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil. *E-mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br*

²*Unité de Recherche de Physique Quantique, UR 11 ES 54, Faculté des Sciences de Monastir, Tunisie.*

³*Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil.*

Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents

Diana Ramos Lima, Laura Klein, Guilherme Luiz Dotto*

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, Brazil.

*Corresponding author: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto, Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria-UFSM, 1000 Roraima Avenue, 97105900, Phone/Fax +55(55)32208448, Santa Maria, RS, Brazil. e-mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Acknowledgments

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel), CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and FAPERGS for the financial support. D. R. L. sincerely *thanks* UFSM for the scholarship.

Abstract The objective of the present work was to study the removal of malachite green dye from wastewaters through adsorption using raw corn straw (RCS) and ultrasound–assisted modified corn straw (MCS). RCS and MCS were prepared and characterized in detail. This characterization indicated that RCS and MCS presented a favorable structure for malachite green adsorption, as well as, that the ultrasound treatment provided a disorganization of the adsorbent’s crystalline regions, and also caused the formation of cavities and protuberances. The adsorption study was performed by equilibrium isotherms, kinetic curves, thermodynamic parameters and application in real effluents composed of dye mixtures and inorganic compounds. The Elovich model was suitable for the adsorption kinetics and the Freundlich model was appropriate to represent equilibrium. The maximum experimental adsorption capacities were 200mgg^{-1} for RCS and 210 mg g^{-1} for MCS, obtained at 328 K. MCS was more effective than RCS to treat real effluents, attaining around 92% of color removal.

Keywords Ultrasound–assisted treatment; adsorption; corn straw adsorbent; dyes.

Introduction

The environmental pollution is related to the industrial development, due to the incorrect elimination of toxic wastes. Synthetic dyes, such as, Malachite Green (MG) are one of the major water pollutants (Tan et al. 2015). Dyes are carcinogenic, mutagenic or teratogenic in various microbiological and fish species. Additionally, it can also cause severe damages to the human beings, such as, dysfunction of the kidney, reproductive system, liver, brain and central nervous system (Yagub et al. 2014). In this sense, several methods have been employed for the removal of these contaminants from industrial effluents. Among all these

methods (coagulation, chemical oxidation, enzymatic treatment, adsorption, photocatalysis and others), adsorption is one of the most appropriate, due its simple operation, low energy requirements and high efficiency (González et al. 2015). For this purpose, recent studies have discussed about the adsorption capacity, kinetic models and thermodynamic aspects (Anastopoulos and Kyzas 2014). Kinetic studies are important for the prediction of optimum conditions in full-scale batch adsorption processes. Thermodynamic studies are used to predict the spontaneity and the nature of adsorbent/dye interaction at equilibrium conditions. Also, thermodynamics provide information about the temperature range in which adsorption is favorable or unfavorable.

Several adsorbent materials containing intrinsic properties such as low cost, high surface area have been used for the removal of different pollutants from wastewaters (Foletto et al. 2016). Therefore, adsorption by agricultural by-products was used recently as an economical and realistic method for the removal of different pollutants (Adegoke and Bello 2015). These waste materials have little or no economic value and often present a disposal problem. In this way, there is a need to valorize these low cost by-products. Corn straw for example, is one of the most available types of agricultural wastes. The straw accounts for more than 10% of the corn, resulting in a significant generation of this solid waste (Vasquez et al. 2016). So far, the most common way to deal with about 999.94 million tons of straw in the world every year is incineration or deserting, which destroys the soil and atmosphere (Zhang et al. 2014).

Corn straw is rich in available reactive groups, which can promote the dye adsorption. Its main components are hemicellulose and lignin (El-Bindary et al. 2014). These characteristics become corn straw a potential adsorbent. However, natural lignocellulosic fibers have low surface area, and then, structural modifications onto these materials have been performed in order to enhance their binding capacities, selectivity and environmental stability in terms of reusability (Ge et al. 2016). An alternative technology to modify the surface of adsorbents is

ultrasound assisted (Dotto et al. 2015). For example, studies revealed that the ultrasound modification on the rice husk was favorable to improve its adsorption capacity regarding cobalt and methylene blue (Franco et al. 2017a, b). Therefore, the preparation of corn straw adsorbent and its ultrasonic modification are promising ways to make the full use of this abundant bioresource (Zhao et al. 2014; Xu et al. 2010; Zhang et al. 2011; El-Bindary et al. 2015; Ge et al. 2016).

The purpose of this work was to prepare two types of adsorbents based on corn straw and apply in the malachite green (MG) adsorption. Firstly, raw corn straw (RCS) in powder form was prepared and then it was modified by ultrasound assisted technology, generating the modified corn straw (MCS). RCS and MCS were characterized by FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy), XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), surface area (BET) and pH_{ZPC} (point of zero charge). For both adsorbents, the MG adsorption study was performed by mean of kinetic curves, isotherms and thermodynamics. Finally the RCS and MCS were applied for the treatment of textile and laboratory effluents.

Materials and methods

Preparation of raw and ultrasound modified corn straw

Corn straw was obtained from a farm located in São João do Polêsine city (Rio Grande do Sul State, Brazil), during the harvest of 2015. The material was hed several times with distilled water, dried at 60 °C and then ground to obtain particles smaller than 100 mesh. The material was stored in plastic bags. This adsorbent was named raw corn straw (RCS). Part of the dried sample (RCS) was submitted to the ultrasound-assisted treatment, according previous works (Franco et al. 2017a, b). The ultrasonic surface modified adsorbent was prepared as follows:

12.00 g of RCS were mixed with 2 L of deionized water. The water/corn straw mixture was treated by an ultrasonic processor (UP400S, Hielscher, Germany) of 400W equipped with a titanium sonotrode during 1 h at 24 kHz. The treatment of corn straw was performed with a cycle of 1.00, amplitude of 90% at a temperature of 25 °C (maintained by a thermostated bath). Then, corn straw slurry was separated by filtration, dried (40 °C, 24 h) and stored for further characterization and use. This adsorbent was named ultrasound modified corn straw (MCS).

Characterization techniques

RCS and MCS were characterized by FT-IR, XRD, SEM, BET surface area and pH_{ZPC} . The functional groups were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japan) using KBr pellets, in the range from 4500 to 500 cm^{-1} (Silverstein et al. 2007). The crystalline/amorphous structure was verified by X-ray powder diffractometry (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan) (Brindley and Brown 1980). The textural characteristics were visualized by scanning electron microscopy (SEM) with different magnifications and accelerating voltage of 15 kV (Jeol, JSM-6610LV, Japan) (Goldstein et al. 1992). The surface area was determined by N_2 adsorption isotherms (Quantachrome Instruments, Nova 1200e, USA) using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method (Thommes et al. 2015). The point of zero charge (pH_{ZPC}) was determined by the eleven points experiment (Bretanha et al. 2016).

Adsorption assays

The experiments were performed with malachite green (MG), a common dye found in colored effluents of textile industry. The cationic dye, MG ($C_{23}H_{25}ClN_2$, color index 42000, molar weight of 364.9 g mol^{-1} , $\lambda_{\text{max}}=617 \text{ nm}$, purity of 98%) was obtained from Synth, Brazil. For all assays, the suspensions were agitated in an orbital shaker (Tecnal, TE-141, Brazil) at 200 rpm.

Firstly, the adsorbent amount effect, 50 mL of MG solutions (50 mg L^{-1}), at normal pH and temperature (298 K), were put in contact with different amounts of the adsorbents (25 to 250 mg) and stirred during 4 h. After, the pH effect was evaluated from 2.0 to 10.0 (adjusted with 0.1 mol L^{-1} NaCl and HCl), in the same conditions, using the adsorbent amount defined above. Then, kinetic curves were constructed with different initial dye concentrations (25, 50, and 100 mg L^{-1}), using the more adequate values of adsorbent amount and pH. In this case, aliquots were withdrawn at different time intervals. Finally, equilibrium adsorption isotherms were obtained at 298, 308, 318 and 328 K, in the concentration range from 0 to 250 mg L^{-1} . In this case, the flasks were stirred until the equilibrium.

After all the assays, aliquots were centrifuged at 4000 rpm for 10 min (Centribio, 80-2B, Brazil) and immediately analyzed using a UV-vis spectrophotometer (Biospectro SP-22, Brazil) at λ_{max} of 617 nm. All experiments were carried out in triplicates and blanks were performed. The adsorption capacities at any time (q_t), at the equilibrium (q_e) and the MG removal percentage (R) were determined by Equations (1), (2) and (3), respectively:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (3)$$

where, C_0 is the initial dye concentration in liquid phase (mg L^{-1}), C_e is the equilibrium dye concentration in liquid phase (mg L^{-1}), C_t is the dye concentration in liquid phase at any time (mg L^{-1}), m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

Kinetic evaluation

Kinetic profile of MG adsorption on the RCS and MCS adsorbents was assessed by fitting the experimental data using the pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and Avrami models. These models are presented in Equations (4), (5), (6) and (7), respectively:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

$$q_t = q_{av}(1 - \exp(k_{av} t)^n) \quad (7)$$

where, k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) and k_{av} (min^{-1}) are the rate constants of pseudo–first order, pseudo–second order and Avrami models, respectively; q_1 , q_2 and q_{av} are the theoretical values for the adsorption capacity (mg g^{-1}); b is the initial velocity due to dq/dt with $q_t=0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), a is the desorption constant of Elovich model (gmg^{-1}) and n is the exponent of the Avrami model.

Pseudo–first order model (Lagergren 1898) is normally applicable over the initial time around 20–30 min of the sorption process, while the pseudo–second order model (Ho and McKay 1998) is adequate for the entire range of adsorption time. Elovich model in turn, is one of the most useful models to describe chemical sorption (Qiu et al. 2009). Avrami kinetic model describes how the extent of the phase transformation of a given material occurs as a function of time and temperature (Cestari et al. 2004).

Equilibrium isotherms

The isotherm models were tested aiming to represent the MG adsorption on the RCS and MCS adsorbent, as follows: Freundlich model (Equation (8)) assumes adsorption in an heterogeneous surface (Freundlich 1906); Langmuir model (Equation (9)) assumes that the adsorption sites have the same energy and the adsorption occurs by a monolayer formation (Langmuir 1918); Sips model (Equation(10)), contains elements from Freundlich and Langmuir models (Sips 1948).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (8)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_{mS} (k_S C_e)^{m_S}}{1 + (k_S C_e)^{m_S}} \quad (10)$$

Where k_F is the Freundlich constant $((\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F})$, $1/n_F$ is the heterogeneity factor, q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}) , k_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}) , q_{mS} is the maximum adsorption capacity from Sips (mg g^{-1}) , k_S is the Sips constant (L mg^{-1}) , m_S is the exponent of the Sips model.

Thermodynamic parameters

The adsorption was also evaluated by the standard values of Gibbs free energy (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), enthalpy (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) and entropy (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) changes. These values were estimated from the parameters obtained in the best isotherm model according to Equations (11), (12) and (13) (Anastopoulos and Kyzas 2016):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (12)$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (13)$$

where K_e is the equilibrium constant (Lg^{-1}) (estimated from the parameters of the best fit isotherm model), T is the temperature (K), R is $8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and ρ is the solution density (g L^{-1}).

Modeling and parameter estimation

Kinetic and equilibrium models were fitted to the experimental data through nonlinear regression. Parameters estimation was based on the minimization of the least squares function using the Quasi-Newton method. The calculations were performed using the Statistic 9.1 software (Statsoft, USA). The fit quality was measured through determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R^2_{adj}), average relative error (ARE), sum of squared errors (SSE) and Akaike information criterion (AIC) (Dotto et al. 2013).

Treatment of real effluents

Two effluents were used to verify the effectiveness of RCS and MCS for the treatment in real conditions. The effluent *A* was prepared on the basis of industrial textile effluents of dyeing stages (Umpierrez et al. 2017) and its composition is described in Table 1; The effluent *B* is a real laboratory colored residue with unknown composition and concentration. For both effluents, the treatment was performed in the more adequate conditions which were determined in the above experiments. The spectra of the colored effluents were recorded in a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600, Japan) from 300 to 800 nm, before and after the treatment. The percentage of color removal was calculated by the ratio between the areas under the spectral curves using the Origin 2015 software (function analysis/calculus/integrate).

Results and Discussion

Characterization of RCS and MCS adsorbents

The techniques of FT-IR, XRD, SEM, BET and pH_{ZPC} were used to characterize the adsorbents. The FT-IR spectra of RCS and MCS before and after MG adsorption are shown in Fig. 1(a) and Fig. 1(b), respectively. The spectra before adsorption were similar, showing that any functional group was damaged by the ultrasound treatment. For RCS and MCS, the main intense bands were found at 3300 (O-H stretching), 2900 (aliphatic C-H), 1750 and 1650 (carboxylic groups) and 1030 (polysaccharides) cm^{-1} . So, the main identified functional groups are hydroxyl and carboxyl. These groups are common for lignocellulosic based materials like corn straw and, can be potential adsorption sites to bind with the MG molecules (Ge et al. 2016). The spectra after MG adsorption (Fig. 1(b)) presented no significant changes. This is an indicative that the interaction of RCS and MCS with MG has a physical character.

The XRD patterns of RCS and MCS before and after MG adsorption are shown in Fig. 2(a) and Fig. 2(b), respectively. Fig. 2(a) revealed a semi-crystalline structure for RCS and MCS. However the peaks were amortized indicating that the ultrasound treatment provided a disorganization of the corn straw's crystalline regions (Dotto et al. 2015). In Fig. 2(b), the diffractograms were characteristic of amorphous materials. This is and indicative that during the adsorption process, an occupation of the voids by the MG molecules occurred. These large molecules caused disorganization on the semi-crystalline structure of RCS and MCS.

The SEM images of RCS and MCS are presented in Figures 3(a) and 3(b), respectively. It can be noticed that RCS presented a typical non-porous structure, while MCS presented cavities and protuberances. This proves that the ultrasound treatment was adequate to modify the corn straw characteristics, and also, become the material more attractive for adsorption

purposes. This effect was confirmed by the BET analysis, which indicated that the ultrasound treatment provided an increase in the surface area from $0.85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RCS) to $2.32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (MCS).

For both adsorbents the point of zero charge was at pH of 2.3. This shows that at pH values lower than 2.3 the surface is positively charged, while, for pH values higher than 2.3 the surface is negatively charged. In this way, it can be concluded that RCS and MCS have interesting features to interact with cationic molecules like MG, once these adsorbents are negatively charged in a wide range of pH values.

Adsorbent amount effect on the MG adsorption

The adsorbent amount effect on the MG adsorption was verified from 25 to 250 mg of RCS or MCS, in contact with 50 mL of dye solution with MG concentration of 50 mg L^{-1} , pH of 6.0 and temperature of 298 K. The results are depicted in Fig. 4. For both adsorbents, it is possible to check that the adsorbent amount increase caused a decrease in the q values, probably due to the sites aggregation. Then, it can be stated that RCS and MCS are not completely enjoyed when higher amounts are used. On the other hand, the adsorbent amount increase until 100 mg/50 mL led to a complete MG removal (R). This occurs due to the increase in the adsorption sites. Based on our knowledge and in order to enjoy the entire potential of the adsorbents, an adsorbent amount of 25 mg/50 mL was considered reasonable to attain suitable adsorption capacities (around 70 mg g^{-1} for MCS and 45 mg g^{-1} for RCS). Then 25 mg/50 mL was selected for the pH, kinetic and equilibrium studies.

pH effect on the MG adsorption

The pH effect on the MG adsorption was verified from 2.0 to 10.0, using adsorbent dosage of 25 mg/50 mL, MG concentration of 50 mg L⁻¹ and temperature of 298 K. The results are presented in Fig. 5. Fig.5 showed that the pH increase from 2.0 to 10.0 caused a strong increase in the MG removal percentage. The removal percentages attained 93%. However, under alkaline media (pH range between 8.0 and 11.0), the removal values tend to stabilize. In this pH range, the discoloration occurs more intensely, due to a chemical reaction between the dye and OH⁻ ions (Vasquez et al. 2016). The excess of OH⁻ ions attack the central carbon atom of the MG molecule, disrupting the resonance and forming a carbinol base. This formed compound is colorless. Although the color removal is almost complete at pH above 8.0, the dye remains in solution (Hassan et al. 2011). Therefore pH 6.0 was selected for the subsequent experiments with removal percentages of 77% and 81% for RCS and MCS, respectively. Under this pH it is guaranteed that the color removal is only by adsorption.

Adsorption kinetic results

The adsorption kinetic curves of Malachite Green (MG) on RCS and MCS adsorbents were obtained under three different initial dye concentrations, 25, 50, and 100 mg L⁻¹ (using the more adequate values of adsorbent amount and pH), and are shown in Fig. 6. It is possible to observe an initial fast adsorption until 30 min, and then, the adsorption rate decreased considerably. The equilibrium point was attained around 240 min. It was considered that equilibrium was attained when the dye concentration in the liquid phase did not present considerable difference between three consecutive measures. An interesting behavior was that at the initial stages, a strong difference between the adsorption capacities of MCS and RCS

was observed. For example, in the first 5 min of contact time, MCS adsorbed approximately 78 mg g^{-1} while RCS adsorbed only 13 mg g^{-1} . However, this difference decreased along the time, being that the equilibrium values were similar. This shows that MCS has advantages from the operational viewpoint, since higher adsorption capacities are attained under short time periods.

For better understanding the adsorption process, kinetic curves were fitted with the pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and Avrami models. The respective results are presented in Table 2. The more adequate model was selected by the evaluation of determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R^2_{adj}), average relative error (ARE), sum of squared errors (SSE) and Akaike information criterion (AIC). According to the results presented in Table 1, the higher values of R^2 and R^2_{adj} were obtained using the Elovich model. Moreover, the lower values of ARE , SSE and AIC were found using this same model. Therefore, Elovich model was the most appropriate to represent the malachite green adsorption on the unmodified (RCS) and modified (MCS) corn straw adsorbent. The parameter 'a' of the Elovich model decreased with the increase in the initial MG concentration, indicating that the adsorption capacity was favored at concentrations of 100 mg L^{-1} .

Isotherm results

The adsorption isotherms of malachite green on raw (RCS) and modified corn straw (MCS) adsorbents are shown in Figs. 7(a) and 7(b). It was found that the isotherms were inclined and this inclination increased with the temperature. This shows that even at higher initial dye concentrations, the removal percentage is high. Also, this behavior indicates that RCS and MCS have several available sites for MG adsorption. Fig. 7 shows that the q_e values increased with the temperature. This behavior can be caused by the rise of the thermal collisions.

The experimental data were fitted with three different models: Freundlich, Langmuir and Sips. The fitting results are depicted in Table 3. It can be verified that R^2 and R^2_{adj} were similar for all the tested models. However, the low values of ARE , SSE and AIC were found using the Freundlich model. Also the Langmuir and Sips models overestimated the experimental values of maximum adsorption capacity. In this way, the Freundlich model was selected to represent the MG adsorption on RCS and MCS. The k_F parameter increased with the temperature increase confirming that the MG adsorption was favored at 328 K. Furthermore, k_F parameter for MCS was higher than k_F parameter for RCS. This demonstrates that the ultrasound treatment was able to increase the adsorption potential of corn straw. This fact can be attributed to the more adequate characteristics of MCS, which were generated by the ultrasound treatment. Additionally, the value of $1/n_F$ obtained from the Freundlich isotherm falls within the range between 0 and 1.0, indicating a favorable adsorption.

A comparison among the maximum adsorption capacities (mg g^{-1}) of several adsorbents with the RCS and MCS prepared in this work, for the malachite green dye adsorption was performed. The data are presented in Table 4. It can be seen that MCS presented a slightly higher adsorption capacity than RCS confirming that the ultrasound treatment was favorable to improve the adsorption properties of corn straw. MCS presented higher adsorption capacity in comparison with all adsorbents presented in Table 4. In this way, it is possible affirms that MCS can be used as a promising adsorbent to remove malachite green dye from liquid effluents.

Thermodynamic results

The MG adsorption on RCS and MCS was evaluated by the standard values of Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) changes. The thermodynamic parameters are

shown in Table 5. For both adsorbents, the negative values of ΔG^0 confirm that the adsorption was a spontaneous and favorable process. Also, it was found that the temperature increase provided more negative values of ΔG^0 , corroborating that the adsorption was favored at 328 K. In the same way, more negative values of ΔG^0 were found for MCS adsorption, confirming that the MG adsorption on this material is most favorable in relation to RCS. Based on the ΔH^0 values, it was verified that the MG adsorption on RCS and MCS was an endothermic process. From the magnitude of ΔH^0 it is possible to infer that MG adsorption on RCS and MCS was physical in nature. The positive values of ΔS^0 represent an increase in the randomness of the system during the adsorption process.

Treatment of textile and laboratory experiments

Two effluents were used to probe the effectiveness of RCS and MCS in industrial conditions. Effluent *A* was prepared as described in Table 1. For this effluent, the assays were realized at the pH normal (pH 7.3) and also at pH 6.0. Effluent *B* is a real laboratory colored residue with unknown composition. The experiments for the effluent *B* were carried in the pH normal of solution (pH 1.0) and also at pH 6.0. For *A* and *B* effluents, the assays were performed with mass of 0.025 g in contact with 50 mL of solution for 4 h at 298 K. The results are depicted in Figure 8. For effluent *A* at pH 7.3 (Figure 8(a)), 64.5 % of color was removed when in contact with RCS and, around 92.0 % was attained when MCS was used. Under pH of 6.0 (Figure 8(b)), the percentages of color removal were 37.1% for RCS and 56.2% for MCS. For effluent *B* (Figures 8(c) and 8(d)) the color removal ranged from 40 to 60% independent of the used adsorbent and pH. In general, it can be seen that MCS presented best performance regarding the color removal, mainly for the textile effluent (effluent *A*). Based on these results, it is

possible affirm that MCS can be used not only to treat MG solutions, but also to treat textile effluents with a mixture of dyes and inorganic compounds.

Conclusions

The application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents was studied in this work. The results showed that the ultrasound treatment caused modifications on the corn straw surface and, these modifications become corn straw a more attractive adsorbent. For raw corn straw (RCS) and modified corn straw (MCS), the malachite green (MG) adsorption was favored using adsorbent amount of 25 mg/50 mL and pH of 6.0, being the removal percentages of 77 and 81%, respectively. Elovich model was the best to fit the adsorption kinetic data and, the Freundlich model was adequate to fit the adsorption isotherm data. The maximum adsorption capacities were verified at 328 K and were 200 mg g⁻¹ for RCS and 210 mg g⁻¹ MCS, indicating that the adsorption performance of the material prepared in this work was superior to others adsorbents reported in earlier studies. From the thermodynamic viewpoint, the adsorption was spontaneous, favorable and endothermic. MCS was also effective to treat textile effluents with a mixture of dyes and inorganic compounds, attaining color removal percentages of 92%.

References

- Adegoke KA, Bello OS (2015) Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Res Ind* 12:8–24.
- Anastopoulos I, Kyzas GZ (2014) Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. *J Mol Liq* 200:381–389.

- Anastopoulos, I, Kyzas GZ(2016)Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid–phase adsorption phenomena? *J Mol Liq*218:174–185.
- Bretanha MS, Dotto GL, Vaghetti JCP, Dias SLP, Lima EC, PavanFA (2016) Giombo persimmon seed (GPS) an alternative adsorbent for the removal Toluidine Blue dye from aqueous solutions. *Des Water Treat*57:28474–28485.
- Brindley GW, Brown G (1980) *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X–ray Identification*. Mineralogical Society, London.
- Cestari AR, Vieira EFS, Santos AGP, Mota JA, Almeida VP (2004) Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *J Colloid Interface Sci*280:380–386.
- Dahri MK, Kooh MRR, Lim LB (2014) Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies.*J Environ ChemEng*2:1434–1444.
- Dil EA, Ghaedi M, Asfaram A, Hajati S, Mehrabi F, Goudarzi A (2017) Preparation of nanomaterials for the ultrasound–enhanced removal of Pb^{2+} ions and malachite green dye: Chemometric optimization and modeling.*Ultrasonic Sonochem*34:677–691.
- Dotto GL, Costa JAV, Pinto LAA (2013)Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18.*J Environ ChemEng* 1:1137–1143.
- Dotto GL, Santos JMN, Rodrigues IL, Rosa R., Pavan FA, Lima EC, (2015) Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. *J Colloid Interface Sci* 446:133–140.
- El–Bindary AA, El–Sonbati AZ, Al–Sarawy AA, Mohamed KS, Farid MA (2014) Adsorption and thermodynamic studies of hazardous azocoumarin dye from an aqueous solution onto low cost rice straw based carbons. *J Mol Liq* 199:71–78.

- El-Bindary AA, El-Sonbati AZ, Al-Sarawy AA, Mohamed KS, Farid MA (2015) Removal of hazardous azopyrazole dye from an aqueous solution using rice straw as a waste adsorbent: kinetic equilibrium and thermodynamic studies. *Spectrochim Acta A* 136:1842–1849.
- Foletto VS, Ferreira AB, Severo EC, Colazzo GC, Folletto EL, Dotto GL (2016) Iron-based adsorbent prepared from Litchi peel biomass via pyrolysis process for the removal of pharmaceutical pollutant from synthetic aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res* 24:10547–10556.
- Franco DSP, Cunha JM, Dortzbacher GF, Dotto GL (2017a) Adsorption of Co(II) from aqueous solutions on rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. *Proc Saf Environ Protect* 109:55–62.
- Franco DSP, Tanabe EH, Dotto GL (2017b) Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models. *Chem Eng Commun* 204:625–634.
- Freundlich H (1906) Over the adsorption in solution. *Z Phys Chem* 57:358–471.
- Ge H, Wang C, Liu S, Huang Z (2016) Synthesis of citric acid functionalized magnetic graphene oxide coated corn straw for methylene blue adsorption. *Bioresour Technol* 221:419–429.
- Goldstein JI, Newbury DE, Echil P, Joy DC, Romig Jr AD, Lyman CE, Fiori C, Lifshin E (1992) *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Press, New York.
- González JA, Villanueva ME, Piehl LL, Copello GJ (2015) Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: adsorption and desorption study. *Chem Eng J* 280: 41–48.

- Hameed BH, El-Khaiary MI (2008) Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. *J Hazard Mater* 154:237–244.
- Hassan MH, Fayoumi LMA, Jamal MM (2011) Kinetic study of the discoloration of triphenylmethane dyes in function of pH salt effect. *J Univ Chem Technol Metallurg* 46:395–400.
- Hemmati F, Norouzbeigi R, Sarbisheh F, Shayesteh H (2016) Malachite green removal using modified sphagnum peat moss as a low-cost biosorbent: Kinetic equilibrium and thermodynamic studies. *J Taiwan Inst Chem Eng* 58:482–489.
- Ho YS, McKay G (1998) Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Proc Safety Environ Protect* 76:183–191.
- Lagergren S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung Svenska Vetenskap* 24:1–39.
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Amer Chem Soc* 40:1361–1403.
- Qiu H, Pan LL, Zhang QJ, Zhang W, Zhang Q (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ Sci A* 10:716–724.
- Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ (2007) Spectrometric identification of organic compounds. Wiley, New York.
- Sips R (1948) On the structure of a catalyst surface. *J Chem Phys* 16:490–495.
- Tan KB, Vakili M, Horri BA, Poh PE, Abdullah AZ, Salamatina B (2015) Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Sep Purif Tech* 150:229–242.

- Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure ApplChem* 87:1051–1069.
- Umpierrez CS, Prola LDT, Adebayo MA, Lima EC, dos Reis GS, Kunzler DD, Benvenuti EV (2017) Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol–gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. *Environ Technol* 38:566–578.
- Vásquez LEJ, Ríos SM, Segura EM (2016) Malachite green dye behaviors in the presence of biosorbents from maize (*Zea mays* L) their Fe–Cu nanoparticles composites and Fe–Cu nanoparticles. *J Environ ChemEng* 4:1594–1603.
- Xu X, Gao BY, Yue QY, Zhong QQ (2010) Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 182:1–9.
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid and Interface Sci* 209:172–184.
- Zhang P, Wang T, Qian G, Wu D, Frost RL (2011) Removal of methyl orange from aqueous solutions through adsorption by calcium aluminate hydrates. *J Colloid Interface Sci* 426:44–47.
- Zhao BL, Shang Y, Xiao W, Dou CC, Han RP (2014) Adsorption of congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model. *J Environ ChemEng* 2:40–45.

Figure captions

Figure 1-FT-IR spectra of (a) RCS and MCS before adsorption and (b) RCS and MCS loaded with MG dye.

Figure 2-XRD patterns of (a) RCS and MCS before adsorption and (b) RCS and MCS loaded with MG dye.

Figure 3-SEM images of (a) RCS and (b) MCS.

Figure 4 -Adsorbent amount effect on the MG adsorption by RCS and MCS ($V=50$ mL, $C_0=50$ mg L⁻¹, pH of 6.0 and $T=298$ K).

Figure 5-pH effect on the MG adsorption by RCS and MCS ($V=50$ mL, $C_0=50$ mg L⁻¹, adsorbent amount of 25 mg/50 mL and $T=298$ K).

Figure 6-Kinetic curves for the MG adsorption onto RCS and MCS ($V=50$ mL, $C_0=100$ mg L⁻¹, adsorbent amount of 25 mg/50 mL, pH of 6.0 and $T=298$ K).

Figure 7-Isotherm curves for the MG adsorption onto (a) RCS and (b) MCS ($V=50$ mL, adsorbent amount of 25 mg/50 mL and pH of 6.0).

Figure 8-Visible spectra of the untreated and treated (a, b) textile and (c, d) laboratory effluents.

Table captions

Table 1 Chemical composition of the simulated textile effluent (effluent A).

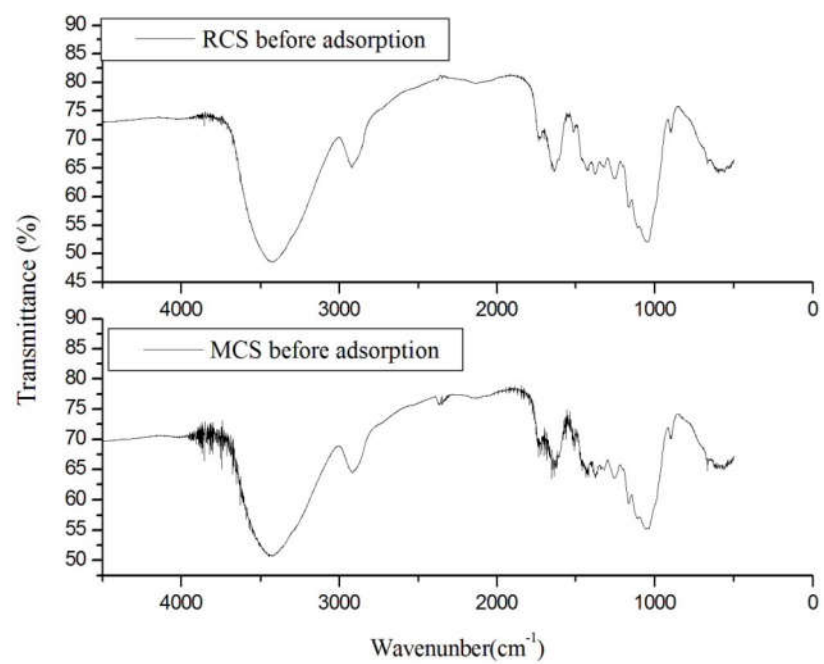
Table 2 Kinetic parameters for the Malachite Green adsorption onto RCS and MCS adsorbents.

Table 3 Isotherm parameters for the Malachite Green adsorption onto RCS and MCS adsorbents.

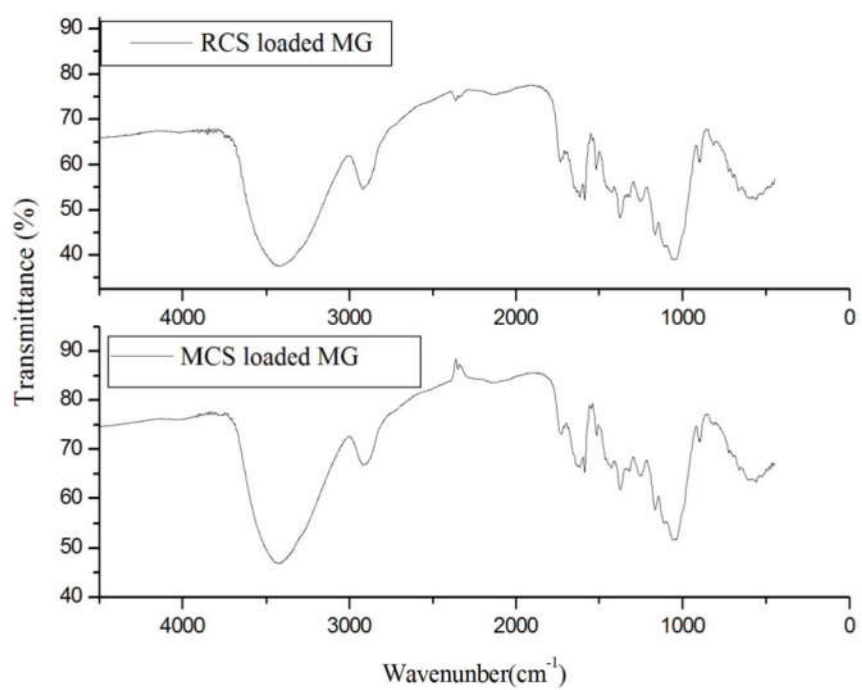
Table 4 Comparison of the adsorption capacities of different adsorbents in relation malachite green dye.

Table 5 Thermodynamic parameters for the malachite green adsorption onto RCS and MCS.

Fig. 1

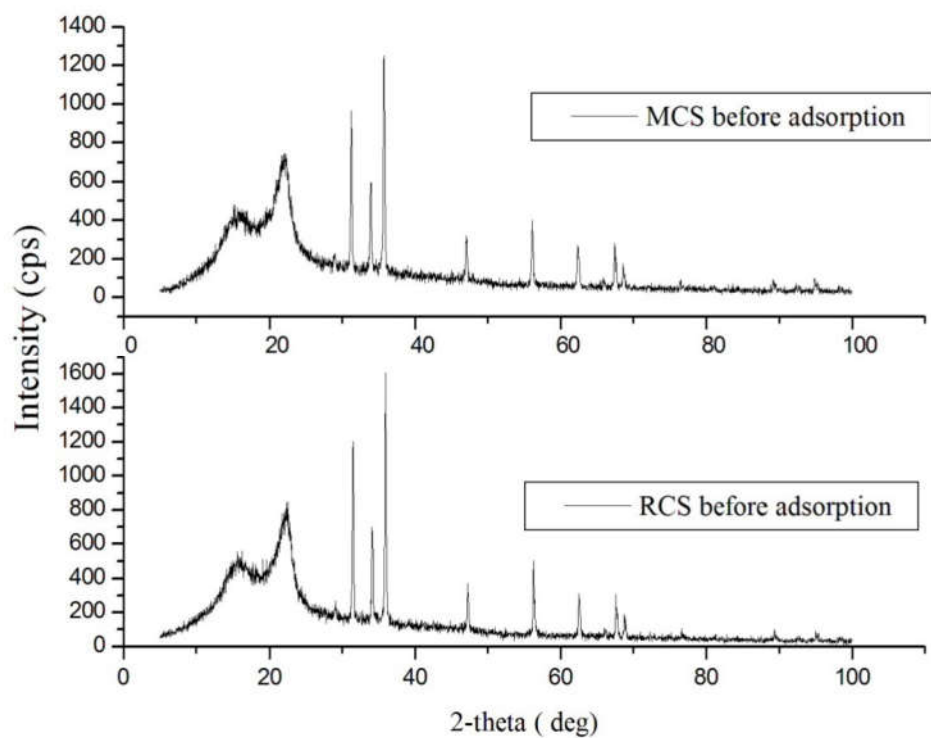


(a)

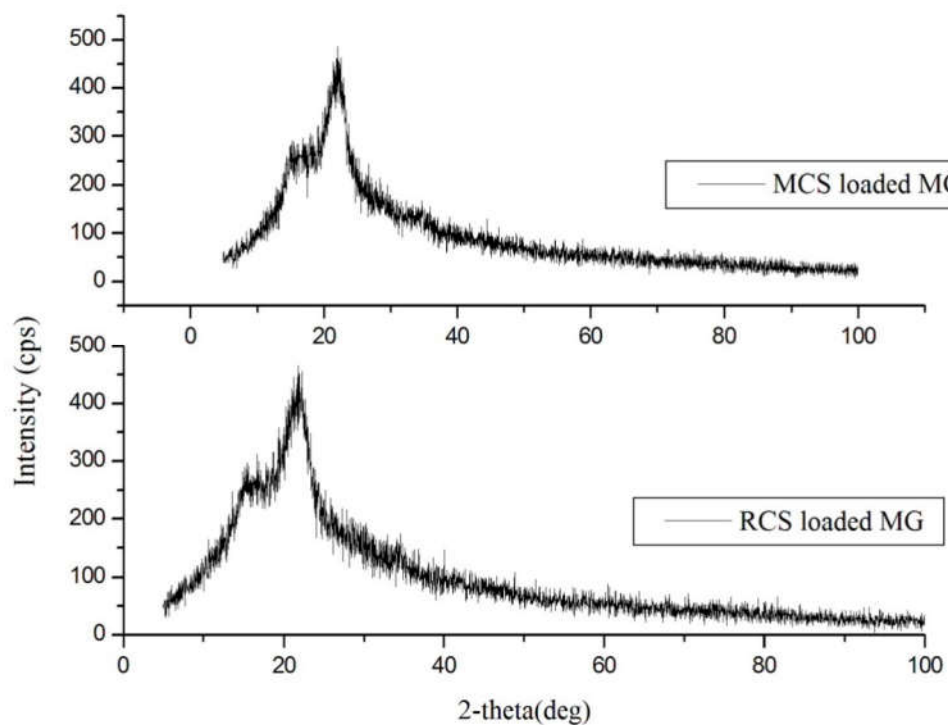


(b)

Fig. 2



(a)



(b)

Figure 3

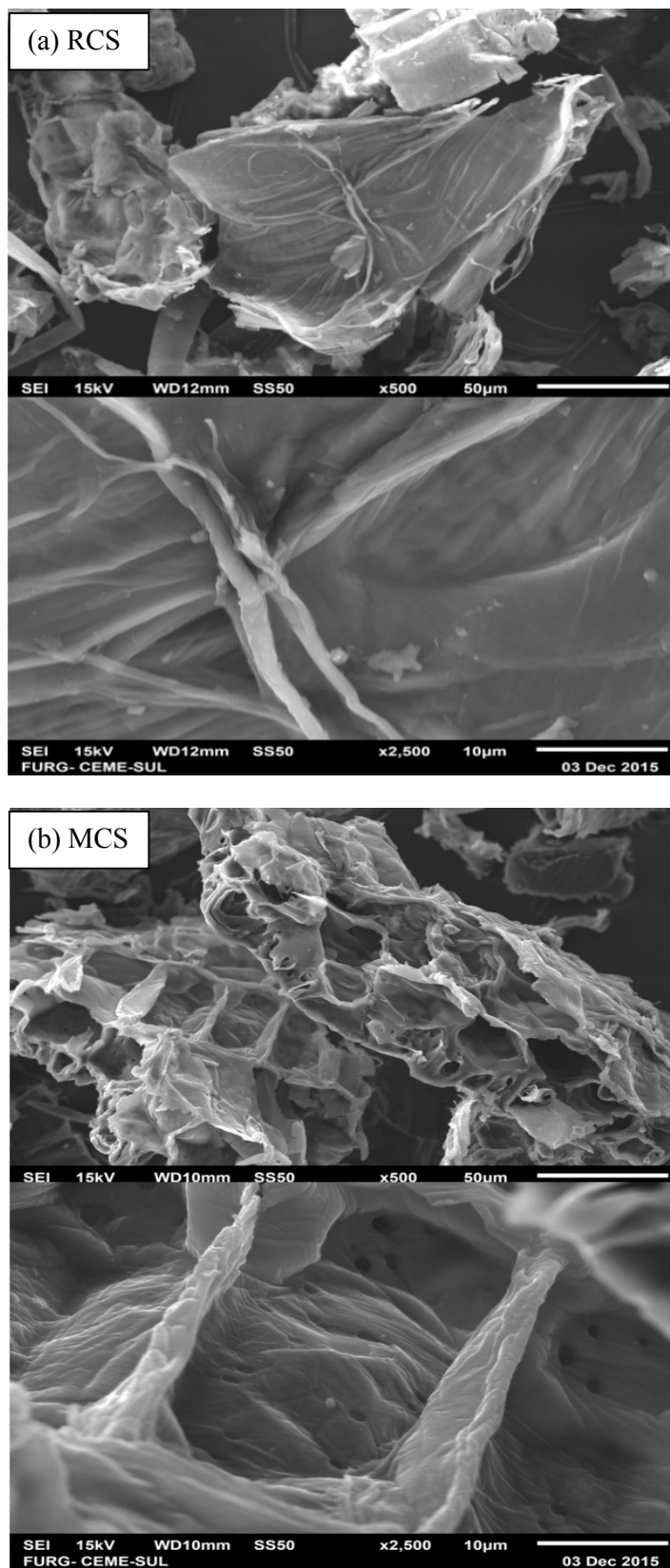


Figure 4

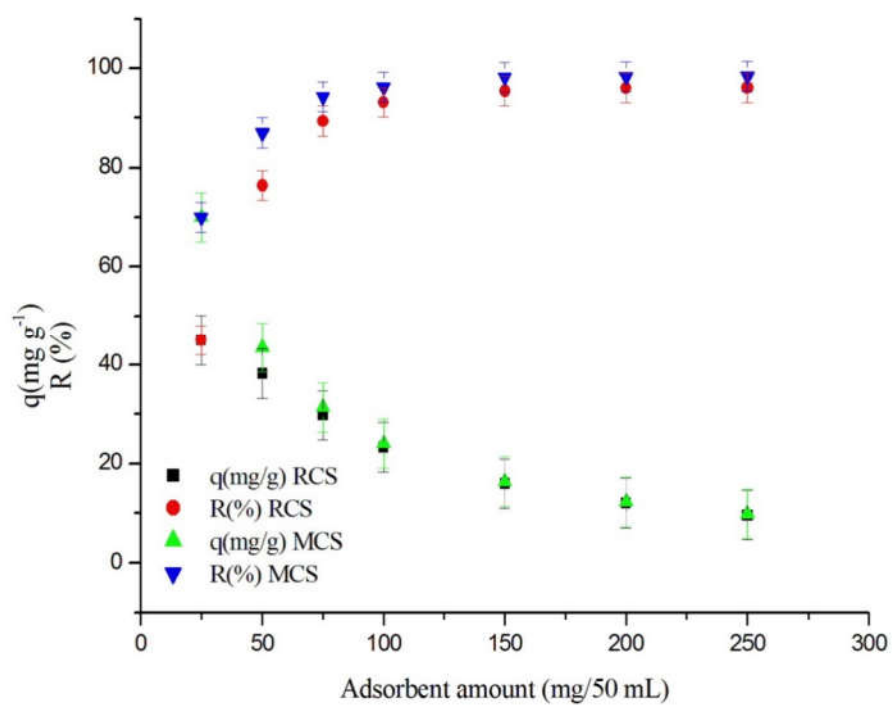


Figure 5

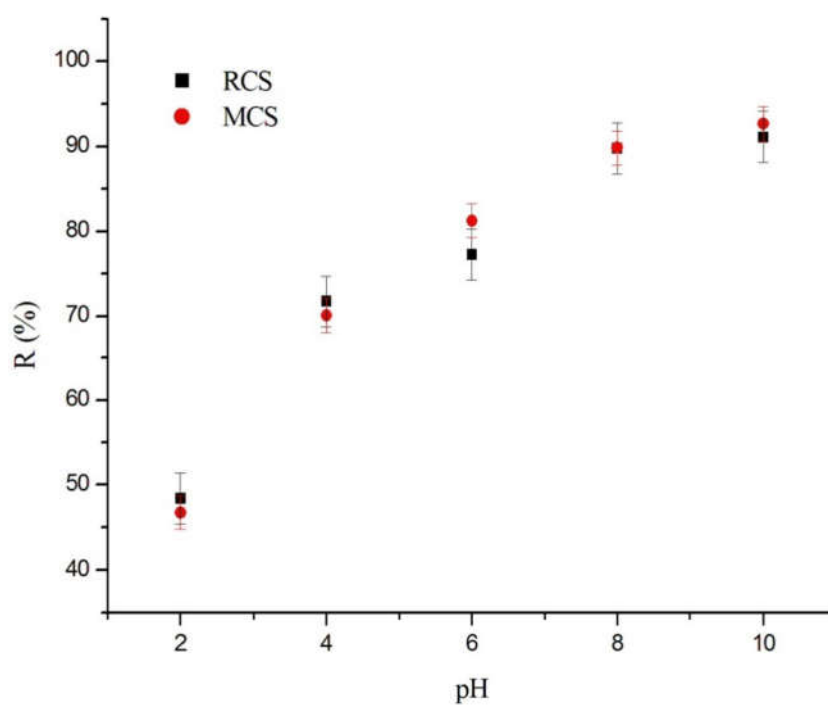


Figure 6

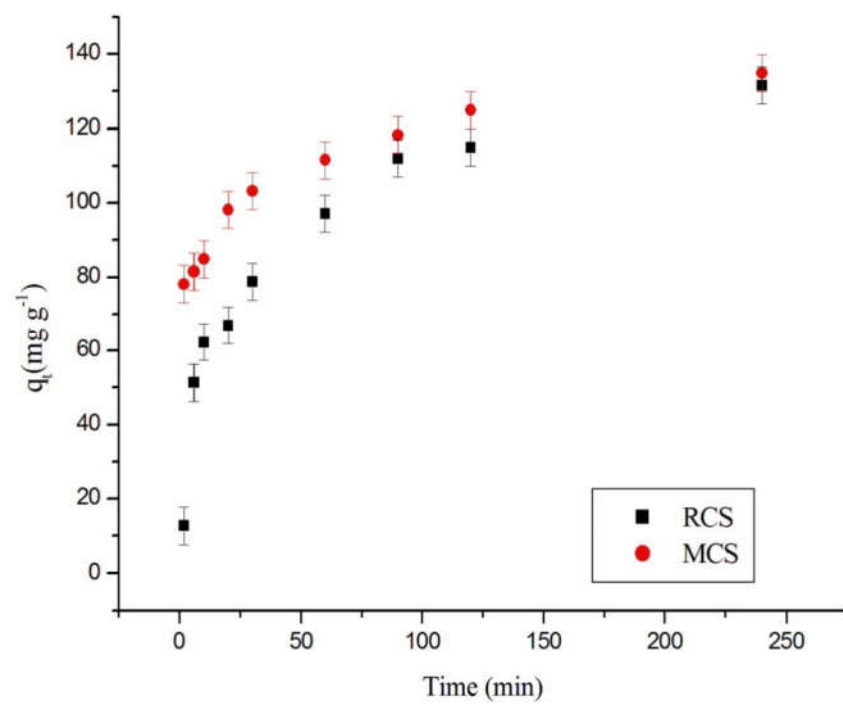
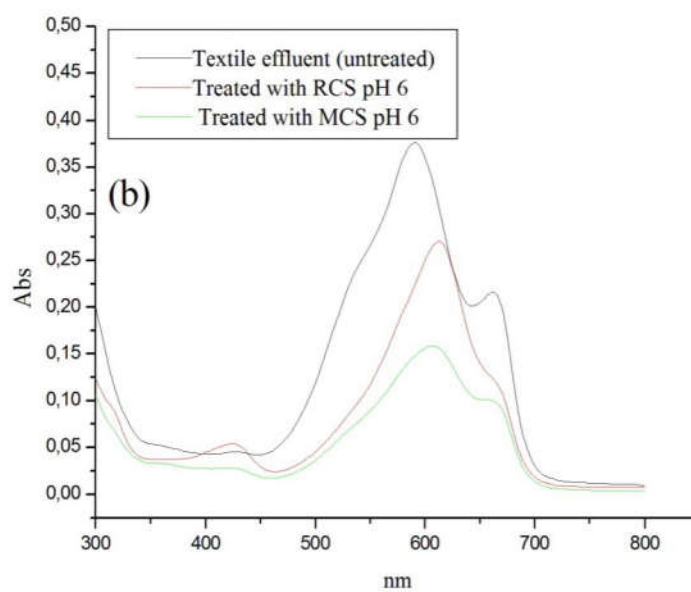
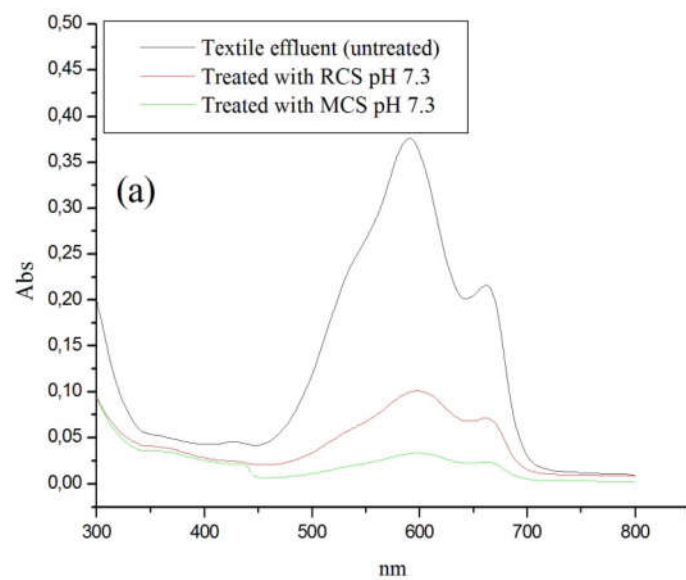


Figure 8



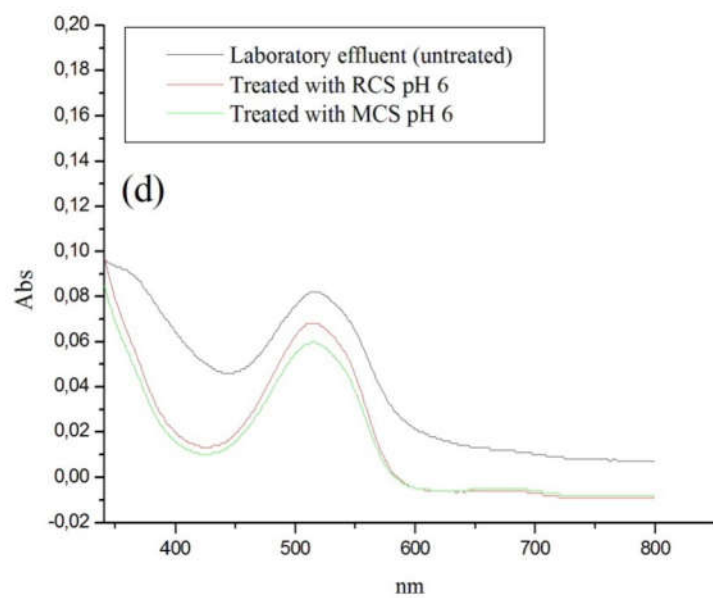
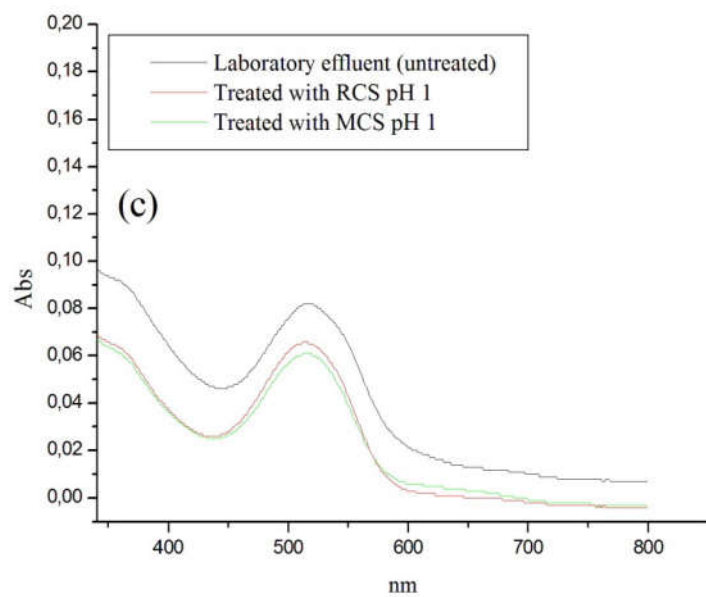


Table 1 Chemical composition of the simulated textile effluent (effluent A).

Cationic dyes	λ_{max} (nm)	Concentration (mg L ⁻¹)
Malachite green	617	50
Methylene blue	664	10
Crystal violet	586	50
Inorganic compounds		
NaCl	-	100
NaHCO ₃	-	100

Table 2 Kinetic parameters for the Malachite Green adsorption onto RCS and MCS adsorbents.

Adsorbent	RCS			MCS		
$C_0(\text{mg L}^{-1})$	25	50	100	25	50	100
Pseudo-first order						
$q_1 (\text{mg g}^{-1})$	37.97	69.17	113.98	40.85	69.51	109.49
$k_1 (\text{min}^{-1})$	0.63	0.54	0.055	0.49	0.74	0.44
R^2	0.96	0.89	0.96	0.94	0.91	0.91
R^2_{adj}	0.95	0.88	0.95	0.93	0.89	0.89
$ARE (\%)$	7.41	13.79	12.54	10.1	11.53	12.82
SSE	115.18	1015.47	1298.54	211.84	941.01	2280.18
AIC	30.15	51.92	54.38	36.25	51.16	60.01
Pseudo-second order						
$q_2 (\text{mg g}^{-1})$	39.89	74.80	128.74	43.55	74.13	118.15
$k_2 \times 10^3 (\text{g mg min}^{-1})$	0.023	0.008	0.001	0.015	0.011	0.004
R^2	0.98	0.94	0.98	0.97	0.94	0.95
R^2_{adj}	0.98	0.94	0.98	0.97	0.93	0.95
$ARE (\%)$	5.29	10.57	10.49	7.14	10.38	9.19
SSE	56.31	572.54	555.42	101.66	618.85	1144.22
AIC	22.99	46.18	45.88	28.91	46.97	53.11
Elovich						
$a (\text{g mg}^{-1})$	0.31	0.13	0.04	0.23	0.14	0.08
$b \times 10^{-3} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	11.59	1.19	0.02	1.38	3.56	1.595
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99
R^2_{adj}	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99
$ARE (\%)$	1.14	4.39	12.83	1.68	4.97	3.03
SSE	3.18	112.61	268.47	5.62	156.70	133.02
AIC	-5.74	29.93	38.62	-0.04	33.23	31.59
Avrami						
$q_{av} (\text{mg g}^{-1})$	37.97	69.17	113.98	40.85	69.51	109.49
$k_{av} (\text{min}^{-1})$	0.63	0.54	0.06	0.48	0.74	0.44
n_{av}	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
R^2	0.96	0.89	0.96	0.94	0.91	0.91
R^2_{adj}	0.95	0.87	0.95	0.92	0.88	0.88
$ARE (\%)$	7.41	13.79	12.54	10.10	11.53	12.82
SSE	115.18	1015.48	1298.54	211.84	941.01	2280.18
AIC	34.44	56.21	58.66	40.53	55.44	64.29

Table 3 Isotherm parameters for the Malachite Green adsorption onto RCS and MCS adsorbents.

	Temperature (K)				Temperature (K)			
	298	308	318	328	298	308	318	328
	RCS				MCS			
Freundlich								
$k_F(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$	17.93	30.57	34.63	80.69	17.77	44.01	56.26	97.98
$1/n_F$	0.63	0.73	0.77	0.75	0.69	0.67	0.79	0.79
R^2	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99
R^2_{adj}	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	0.98
ARE (%)	2.47	2.22	1.88	21.58	13.70	7.98	3.88	20.35
SSE	55.88	32.25	56.66	2352.20	1009.60	627.58	114.95	2227.42
AIC	22.07	19.32	22.14	40.77	36.54	34.16	25.67	40.49
Langmuir								
$q_m(\text{mg g}^{-1})$	460.14	791.69	1075.74	1103.69	737.97	789.44	1288.49	1328.21
$k_L(\text{L mg}^{-1})$	0.018	0.027	0.025	0.068	0.011	0.037	0.038	0.073
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99
R^2_{adj}	0.99	0.99	0.99	0.98	0.97	0.98	0.99	0.98
ARE (%)	10.04	7.94	7.81	20.81	20.96	19.06	9.43	19.67
SSE	430.35	348.69	375.11	2418.65	1854.58	1915.19	490.99	2357.72
AIC	32.28	31.22	31.59	40.91	39.58	39.74	32.93	40.78
Sips								
$q_{ms}(\text{mg g}^{-1})$	1644.50	1625.55	1580.69	1221.06	1426.19	4030.41	2399.68	1832.73
m_s	0.698	0.813	0.887	0.962	0.729	0.708	0.867	0.922
$k_s(\text{L mg}^{-1})$	0.001	0.007	0.012	0.056	0.002	0.002	0.013	0.042
R^2	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99
R^2_{adj}	0.99	0.99	0.99	0.97	0.98	0.99	0.99	0.98
ARE (%)	3.79	2.45	4.34	20.55	13.92	8.98	5.48	20.20
SSE	92.64	118.97	210.04	2447.46	1360.48	743.84	260.61	2325.41
AIC	44.60	45.85	48.69	60.97	58.03	55.01	49.77	60.71

Table 4 Comparison of the adsorption capacities of different adsorbents in relation malachite green dye.

Adsorbent	Maximum adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Experimental conditions	Reference
MCS	210	328K;pH=6	(This work)
RCS	200	328K;pH=6	(This work)
Modifiedsphagnumpeatmoss	121.95	291K;pH=6.5	Hemmati et al.(2015)
Walnutshell	90.8	298K;pH=3.8	Dahri et al. (2014)
(CuO) nanoparticle	87.719	298K;pH=6	Dilet al.(2017)
Bagasse of corn	46.56	298K;pH=6	Vasqu�ez et al.(2016)
Rattan sawdust	42.53	303K;pH=4	Hameed and El-Khaiary(2008)
Fe-Cu stalk composite	19.46	298K;pH=6	Vasqu�ez et al.(2016)
Stalk of corn	11.77	298K;pH=6	Vasqu�ez et al.(2016)

Table 5 Thermodynamic parameters for the malachite green adsorption onto RCS and MCS.

<i>T</i> (K)	RCS				MCS			
	298	308	318	328	298	308	318	328
ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)*	22.4±0.1	25.5±0.2	26.9±0.1	30.6±0.1	22.4±0.1	26.3±0.1	28.5±0.2	31.3±0.1
ΔH^0 (kJmol ⁻¹)*	54.4±1.7				63.8±1.5			
ΔS^0 (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)*	0.03±0.01				0.03±0.01			

*mean±standarderror (n=3)

**PHYSICOCHEMICAL AND THERMODYNAMIC STUDY OF MALACHITE
GREEN ADSORPTION ON RAW AND MODIFIED CORN STRAW**

Diana R.Lima³, LotfiSellaoui⁴, LauraKlein^a, GlaydsonS. Reis^c, ÉderC.Lima^c, and

GuilhermeL.Dotto^{a,*}

*Corresponding author: Prof. Dr.GuilhermeLuiz Dotto, Chemical Engineering Department,
Federal University of Santa Maria, 1000, Roraima Avenue, 97105–900, Santa Maria–RS–
Brazil, E–mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br, Fax: +55 5532208030.

³*Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.*E-mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br*

^b*Unité de Recherche de Physique Quantique, UR 11 ES 54, Faculté des Sciences de Monastir, Tunisie.*

^c*Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil.*

ABSTRACT

Physicochemical and thermodynamic interpretations about malachite green (MG) adsorption on raw (RCS) and modified corn straw (MCS) are detailed in this work. Experimental isotherms were constructed at different temperatures (from 298 to 328 K). To interpret these curves, three models named multilayer model with saturation, double layer model with two energies and monolayer model with one energy were developed based on the principle of grand canonical ensemble in statistical physics. The double layer model with two energies was the more adequate to represent the adsorption process. Thermodynamic functions such as configurational entropy (S_a), free adsorption enthalpy (G) and internal energy (E_{int}) were studied. The number of MG molecules per site (n) ranged from 0.33 to 2.33 and the adsorbed quantity at saturation (Q_{sat}) ranged from 164.15 to 528.19 mg g⁻¹ being that, both increased with the temperature. The density of the receptor sites (N_M) ranged from 248.71 to 104.88 and decreased with the temperature. For RCS and MCS, the first and second energies, ϵ_1 and ϵ_2 increased with the temperature, being ϵ_1 higher than ϵ_2 . The adsorption energies of MCS (7.77–11.19 kJ mol⁻¹) were higher than the adsorption energies of RCS (6.17–10.88 kJ mol⁻¹). The adsorption process occurred by physisorption and the disorder increased at low equilibrium concentrations, but decreased at high concentrations. The free enthalpy and internal energy described careful the spontaneity of the studied system.

Keywords: Adsorption, malachite green, corn straw, thermodynamic functions.

INTRODUCTION

Nowadays, the contamination of water bodies with synthetic dyes is a global concern.

These contaminants are responsible for severe environmental impacts and then, should be carefully removed from the colored effluents before its discharge in water bodies.^[1-3] For this purpose, adsorption is one of the most efficient unit operations, presenting advantages, such as, high efficiency, ease of implementation and operation, low energetic requirements and low-cost.^[4-10] Activated carbons are the most common used adsorbents, but, its regeneration is costly.^[11] In this sense, many works have been developed in order to search alternative low-cost adsorbents.^[12-16] Corn straw, for example, is a natural lignocellulosic fiber, available worldwide, and contains functional groups able to bind with dyes.^[17] These characteristics become corn straw a potential adsorbent. However, natural lignocellulosic fibers have low surface area, and then, alternative technologies, like ultrasound assisted, should be used to solve this problem.^[18-20]

Considering a solid-liquid adsorption system, the obtention and interpretation of the equilibrium isotherms is a paramount.^[21] From the isotherm parameters, it is possible to obtain the maximum adsorption capacity of a determined adsorbent and also, obtain information about energetic, steric and affinity viewpoints. Furthermore, the isotherm shape can provide information about the interaction mechanism.^[21] Normally, adsorption isotherms are interpreted by Langmuir, Freundlich, Sips and other models.^[22-24] The application of these models are focused on the parameters interpretation, but mostly of these parameters cannot have physical signification.^[25] Other important problem concerning these models is the consideration that the adsorption occurs in general by the formation of one adsorbed layer. For example, the Langmuir model is in good agreement with this assumption. This assumption is correct in particular cases, but not in general case.^[26] Alternatively, the equilibrium isotherms can be interpreted by statistical physics models.^[27,28]

Statistical physics models can be developed based on the principle of grand canonical ensemble in statistical physics. From these models, it is possible elucidate the adsorption

process at molecular level based on the macroscopic properties of the involved materials.^[29,30] Furthermore, physicochemical parameters like number of molecules per site (n), adsorbed quantity at saturation (Q_{sat}), density of the receptor sites (N_M) and adsorption energies (ε) can be estimated.^[31] The adsorption process can be also interpreted using thermodynamic functions like configurational entropy (S_a), free adsorption enthalpy (G) and internal energy (E_{int}).^[32]

This work aimed to obtain alternative physicochemical and thermodynamic interpretations about the adsorption of malachite green (MG) on raw (RCS) and modified corn straw (MCS). In the first part of the work, raw corn straw (RCS) was obtained and then, an ultrasound assisted treatment was used to produce the modified corn straw (MCS). Adsorption isotherms of MG on RCS and MCS were experimentally constructed at identical conditions. The second part of the work was purely theoretical, using the principle of grand canonical ensemble of statistical physics in order to model these adsorption isotherms. Three statistical physics models were selected to attribute alternative interpretations about MG adsorption on RCS and MCS. A general model assuming that the adsorption of malachite green occurs by the formation of a certain number of layers,^[33] and two other particular cases,^[34] the double layer model with two energies and the monolayer model with one energy.

MATERIALS AND METHODS

Preparation, modification and characterization of the adsorbents

Corn straw was obtained in a local farm at Brazil southern. The material was washed several times with distilled water, oven dried at 40°C for 24 h, ground (Wiley Mill Standard, 03, USA) and sieved until the discrete particle size ranging from 68 to 75 μm . The powdered material was washed again with deionized water until neutral pH and oven dried at 40°C for

24 h. The adsorbent was stored in plastic bags at 25 °C until use. This adsorbent was named raw corn straw (RCS).

The modified corn straw (MCS) was prepared as follows: 12.0 g of RCS were mixed with 1.0 L of deionized water. The mixture was treated by an ultrasonic processor (UP400S, Hielscher, Germany) of 400 W equipped with a titanium sonotrode during 1 h at 24 kHz. The modification was performed with cycle of 1.00 and amplitude of 90%. The temperature was maintained at 25±2 °C using a thermostated bath (these conditions were selected by preliminary tests). The slurry was separated by filtration, oven dried (40 °C, 24 h) and stored for further characterization and use. This adsorbent was named modified corn straw (MCS).

RCS and MCS adsorbents were characterized FT-IR, XRD, SEM and N₂ adsorption isotherms. The functional groups were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japan).^[35] The amorphous/crystalline structure was determined by X-ray powder diffractometry (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan).^[36] The surface modifications caused by the treatment were visualized by scanning electron microscopy (SEM) (Jeol, JSM-6610LV, Japan).^[37] The surface area of RCS and MCS was obtained by N₂ adsorption isotherms using the BET method (Micromeritics, ASAP 2020, USA).^[38]

Adsorption experiments

The experiments were performed with malachite green (MG), a common dye found in colored effluents of textile industry. The cationic dye, MG (C₂₃H₂₅ClN₂, color index 42000, molar weight of 364.9 g mol⁻¹, λ_{max}= 617 nm, purity of 98%) was obtained from Synth, Brazil. The structural formula of MG is presented in Figure 1. All used reagents were of analytical grade. Deionized water was used to prepare all solutions.

Figure 1

For RCS and MCS adsorbents, the adsorption isotherms were constructed at 298, 308, 318 and 328 K using a thermostated agitator (Marconi, MA 093, Brazil) and Erlenmeyer

flasks. MG stock solutions (1.00 g L^{-1}) were prepared with deionized water and all subsequent assays were performed by diluting these solutions. For each isotherm, seven experimental points were obtained as follows: 0.025 g of adsorbent were put in contact with 50 mL of MG dye solutions (pH of 6.0) with different initial concentrations (from 0.0 to 200.00 mg L^{-1}). Solutions were stirred at 200 rpm until the equilibrium (the equilibrium was considered attained when the dye concentration in the liquid did not present difference between three consecutive measures). Samples were collected, centrifuged (Centribio, 80–2B, Brazil) at 5,000 rpm for 30 min, and the remaining MG concentration was determined by spectrophotometry at 617 nm (Biospectro SP–22, Brazil). The tests were realized in triplicates and blanks were performed. The equilibrium adsorption capacity (q_e) was determined by Eq. (1):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

where, C_0 is the initial MG concentration in liquid (mg L^{-1}), C_e is the equilibrium MG concentration in liquid (mg L^{-1}), m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of RCS and MCS adsorbents

FT–IR, XRD, SEM and BET techniques were used to characterize the adsorbents. The FT–IR spectra (Figure 1S, supplementary material) of RCS and MCS presented similar profile. The main important identified functional groups were hydroxyl, carboxyl and lactones. These groups are common for lignocellulosic based materials like corn straw^[17] and,

can be potential adsorption sites to bind with the MG molecules. The XRD pattern (Figure 2S, supplementary material) of RCS revealed a semi-crystalline structure. For MCS, the peaks were amortized. This indicated that the ultrasound treatment provided disorganization into the crystalline regions of corn straw.^[20] This is interesting for adsorption purposes, since more empty spaces are generated, facilitating the dye uptake.^[19] The SEM images of RCS and MCS are presented in Figures 2(a) and 2(b), respectively. It can be noticed that RCS presented a typical non-porous structure, while MCS presented cavities and protuberances. The ultrasound treatment provided an increase in the BET surface area from $0.85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RCS) to $2.32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (MCS). This proves that the ultrasound treatment was adequate to modify the corn straw characteristics, and also, become the material more attractive for adsorption purposes.

Figure 2

Statistical physics models

The experimental adsorption isotherms are presented in Figures 3 (a) for RCS and 3 (b) for MCS. By observing the adsorption isotherms presented in Figure 3, it is clear that they are characterized by a simple form, showing one saturation plateau at high concentrations. The single saturation plateau gives a clear idea on the receptor site types of the adsorbent. It is very probably that the used adsorbents are characterized by one type of receptor sites. For this reason, we consider that the macroscopic adsorbent system contains N_M ^[39] identical receptor sites and each site accepts n MG molecules. Based on the scientific literature, interesting models^[33,34,40] containing different parameters were developed by the same statistical physics theory. All these models were applied on simple and complex adsorption isotherm forms. The only difference between these models is based on the receptor sites adsorption energies. To simplify the problem modeling of our adsorption isotherms, we have selected only the simple models, assuming that the adsorbent surface is characterized only by one receptor site adsorption energy. First, we consider a general model (MI) which describes the multilayer

adsorption systems named ‘multilayer model with saturation’ assuming that the first layer of adsorbate molecules interact with the adsorbent surface by a first energy noted by $(-\varepsilon_1)$ and the other formed layers (N_2 layers) by a second energy $(-\varepsilon_2)$. For the general model, it was supposed that the total number of the formed layers is $1+N_2$. Based on the general model, we can deduce many interesting particular cases. Among these cases, we have a double layer model with two energies ($M2$) assuming that the first adsorbate layer interacts by $(-\varepsilon_1)$ energy with the adsorbent surface and the second layer with $(-\varepsilon_2)$. In this case, the N_2 layer formed by the second energy is equal to 1. Now, if $N_2 = 0$, the general model tends to a second interesting particular case describing a simple model named monolayer model with one energy ($M3$) assuming that the adsorption occurs by a formation of one layer with single energy $(-\varepsilon)$. All the three models were constructed by using the principle of the grand canonical ensemble in statistical physics. Starting by the general definition of the partition function containing the statistical properties of the adsorbent systems, the expression of this function for the three models in relation by one and the total receptor site are given in Table 1.

Figure 3

Table 1

In all the models, n , represents the number of molecules per site, N_M the density of the receptor site, $c_{1/2}$ the concentration at half saturation, c_1 and c_2 represents the concentration at half saturation of the first and the second layer respectively. The detailed expression of the first model was given in appendix. The three models were applied on the adsorption isotherms at different temperatures.

Fitting

The fitting method was based on Levenberg–Marquardt algorithm (LMA), which leads to a single solution of equations containing many parameters. In addition to this, this method

allows to know the fitting quality by an estimation of the determination coefficients (R^2), which is one of the criterions used to select the adequate model. The values of R^2 and the isotherm parameters for the three statistical physic models are reported in Table 2.

Table 2

As a first observation, it was noticed that the values of R^2 of the monolayer model with one energy ($M3$) are low than the other models. This explains that this model is not adequate to interpret the adsorption process of MG dye. So, the first model was discarded. But, it is clear that the two other models ($M1$ and $M2$) can be adequate to interpret this adsorption process. Indeed, a not strongly difference between the R^2 values of the two models was observed ($M1$ and $M2$). Concerning the double layer model with two energies, the number of formed layers is fixed to 2, but for the multilayer model with saturation, the total number of layers is variable (N_2+1) as function of temperature, since N_2 is an adjustable parameter. After fitting, the multilayer model with saturation, it was found that the total number of the formed layers was practically 2 at different temperatures. Indeed the N_2 parameter value varies from 0.97 to 1.09. This result suggests that the corn straw accepts only two layers of MG dye. Instead the values of the last parameter (total number of formed layer), all the adjustable parameter values of the multilayer model with saturation are practically similar to the adjustable parameter values of the double layer model with two energies (Table 3). This similarity indicated that the two models are equivalents. But the parameters variation of the double layer model with two energies is clearer as function of temperature. Consequently, to interpret the adsorption process of malachite green (MG) on raw and on modified corn straw, the double layer model with two energies was selected. This selection was based on three arguments:

- The R^2 values are high and close to the unity.
- We investigated that RCS and MCS accepts only two layers of malachite green.

- The parameter values of the double layer model with two energies are easy to interpret as function of temperature.

Table 3

Interpretation of the statistical physics parameters

- *Number of molecules per site (n)*

Based on other published documents and at our knowledge, the adsorption geometry of malachite green is not described whatever the used adsorbent. The n parameter of the double layer model is able to sketch this geometry^[34] on the basis of their estimated values by fitting method. Regarding now these values presented in Table 3 and by a simple reasoning, we can distinguish two types of adsorption geometry: first a horizontal adsorption if the n values are inferior to 1. If n represents the number of molecules per site, $1/n$ represents the number of receptor site occupied by one molecule.^[34] In this case, this parameter represents imperatively the fraction of the malachite green molecule on the receptor site which indicated that the adsorbate molecule interacts with many receptor sites suggesting that the adsorption is multi-anchorage. The second case, if the parameter values are superior or equal to 1, we can understand that one or more molecules interact with one receptor site reflecting that this adsorption is multimolecular. Consequently the geometry adsorption is inclined. Regarding and comparing the estimated values with 1, it is clear that the adsorption geometry of malachite green on a raw and modified corn straw tends from a horizontal to an inclined position, suggesting that this process pass from a multianchorage to a multimolecular process. To compare the value of this parameter of the two systems, it was noticed that the difference was clearly appeared only at low temperature ($T= 298$ K). Indeed, the number of molecules per site of malachite green on modified adsorbent was 0.92, but equal to 0.33 for the raw adsorbent. This fact shows that the modified adsorbent (MCS) can accept more molecules per

site at low temperatures. The evolution of this parameter as function of temperature is illustrated in Figure 4. We noticed also that this parameter increases always. This increasing is probably due to the thermal agitation.

Figure 4

➤ *Density of receptor sites (N_M)*

The N_M parameter represents the total number of receptor sites occupied by the malachite green molecules during the adsorption process. The evolution of this parameter is showed in Figure 5. A classical and easy interpretation explains that the increase of the number of molecules per site leads to the decrease the N_M parameter as function of temperature. The N_M parameter is maximal when the number of molecules per site is minimal. The consequence indicates that the two parameters vary in general with an inverse manner.

Figure 5

➤ *Adsorbed quantity at saturation (Q_{sat})*

According to the double layer model with two energies, the adsorbed quantity at saturation related to the two adsorbents is expressed by the simple relation: $Q_{sat}=2nN_M$. The values of this parameter increased always with the increase of the temperature (Figure 6), which can be caused by the rise of the thermal collisions, demonstrating that the adsorption process was endothermic and that the malachite green molecules fixed easily on the adsorbent surface. As a conclusion, it is advised to operate at high temperature by the two adsorbent types to obtain good wastewater decontamination. It is clear that a not important difference between the adsorbent quantities at high temperature of the two adsorbents. So, we can consider that the modified corn straw is the best adsorbent only at low temperature.

Figure 6

➤ *Adsorption energy*

In general the adsorbent/adsorbate interaction plays an important role to select the adsorption type. In order to characterize these interactions between the malachite green and the corn straw, and between the malachite green molecules, two adsorption energies were estimated and interpreted. The expressions of the adsorption energies are given by Eqs. (2) and (3), respectively.^[40]

$$- \varepsilon_1 = -k_B T \ln\left(\frac{c_s}{c_1}\right) \quad (2)$$

$$- \varepsilon_2 = -k_B T \ln\left(\frac{c_s}{c_2}\right) \quad (3)$$

The first energy describes the interaction between the adsorbate and adsorbent (malachite green–corn straw), but the second is related to the adsorbate interactions (malachite green–malachite green). c_1 and c_2 represent the concentrations at half saturation related by the first and the second layer respectively, c_s is the solubility of the adsorbate molecule. As an approximation, we consider that the solubility value is constant at different temperatures. All the adsorption energies were positive; this means that the malachite green molecules derive energy from the solvent to allow its adsorption on the adsorbent. Consequently, the adsorption process is endothermic. This indicates that the interaction of this adsorbate with water is important. By referring to the adsorption energy values (Table 3), we can deduce that this process is physisorption since all the estimated adsorption energy values are inferior than 40 kJ mol^{-1} . This fact was confirmed by the FT–IR spectra of raw (RCS) and modified (MCS) corn straw, before and after the MG adsorption, which were similar (Figure 3S,

supplementary material). Based on many published works, we can precise practically the type of the interactions.^[41]

- For the Van der Waals forces, the energy values belong to this variation domain: [4–10 kJmol⁻¹].
- For the hydrophobic bond forces energies about 5 kJ mol⁻¹.
- For the coordination exchange energies about 40 kJ mol⁻¹.
- The dipole bond forces interactions, the energy values belong to this variation domain [2–29 kJ mol⁻¹].

For our study, the different values of the adsorption energies are closed to this domain [4–10 kJ mol⁻¹]. This indicated that the dominant interactions describing the adsorption process are the Van der Waals forces. In terms of comparison, and based on Figure 7, the first adsorption energy was found higher than the second. It is very logical since the adsorbate–adsorbate interactions were in general lower than the adsorbate–adsorbent interactions. However the two adsorption energies increase with the temperature (Figure 7). This increase is probably explained by the increase of the adsorbed quantity at saturation as function of temperature.

Figure 7

General discussion

The correlation between the statistical physics model parameters plays an important role to attribute a general description of the adsorption systems. In order to compare the adsorbed quantities at saturation, value by value between the two studied systems at different temperatures, it was observed that these quantities of malachite green on modified corn straw are higher than raw corn straw at low temperature but they are almost similar at higher temperature. We can understand that the ultrasound treatment is adequate only at low temperature, in order to facilitate the malachite green access on the adsorption sites.

Theoretically and based on the adequate model, this difference was also observed by the estimation of the number of molecules per site. By a simple comparison of the parameter values of the two studied systems, it was noticed that this number of molecules per site of malachite green on a modified corn straw was higher than the malachite green number on raw adsorbent, only at low temperature, but not notable difference at higher temperature. This shows that the functional groups play a minor effect to facilitate the aggregation of malachite green only at low temperature. Regarding now the evolutions of the adsorbed quantities at saturation (Figure 6) and the number of molecules per site (Figure 4) as function of temperature, we can understand that the thermal agitation acts by a simultaneously manner on the malachite green on the two adsorbents since the two parameters having a same linear tendency. The evolution aspects of the two last parameters were confirmed by the first adsorption energies ($-\varepsilon_1$), characterizing the interactions between the adsorbate molecules and the adsorbent surface. In fact, the first adsorption energy values are characterized by the same magnitude at high temperature, but a notable difference at low temperature.

Thermodynamic functions

Using the principle of the grand canonical ensemble and the double layer model, we can develop and interpret many thermodynamic functions to reinforce the interpretation of the malachite green adsorption. These functions are: configurational/positional entropy, free energy and internal energy. All the functions give a good thermodynamically description of the adsorption process. To simplify our interpretations, we will illustrate one function of each system.

➤ Configurational/ Positional entropy

Regarding to the literature, in general the adsorption process was followed by a classical entropy calculation (ΔS) which gives useful information's regarding to the system disorder,

but this classical entropy doesn't describes the behavior of adsorbate molecules during the phenomenon. In this section, we will try to describe the behavior of the molecules during the adsorption process by introduction and calculation of the configurational/positional entropy describing the order and the disorder of the adsorbate molecules on the surface of corn straw. The configurational/positional entropy focuses on the number of positions in adsorbent space that can be occupied by the malachite green molecules. Based on the double layer model with two energies, this entropy is given by Eq. (4):^[40]

$$\frac{S_a}{k_B} = N_M \left[\ln \left(1 + \left(\frac{c}{c_1} \right)^n + \left(\frac{c}{c_2} \right)^{2n} \right) - \frac{\left(\frac{c}{c_1} \right)^n \ln \left(\frac{c}{c_1} \right) + \left(\frac{c}{c_2} \right)^{2n} \ln \left(\frac{c}{c_2} \right)}{1 + \left(\frac{c}{c_1} \right)^n + \left(\frac{c}{c_2} \right)^{2n}} \right] \quad (4)$$

The evolution of configurational/positional entropy as function of equilibrium concentration is reported in Figure 8. Based on this Figure, we noticed that the configurational/positional entropy evolution presents two similar behaviors passing through two concentrations c_1 and c_2 . The interpretation of the two behaviors (B1 and B2) is similar, but each behavior is in relation by an adsorbed layer. The first behavior showed that this entropy increases (increasing of disorder) as function of equilibrium concentrations indicating that the adsorbate molecules having many empty positions to be fixed on the adsorbent surface. The second behavior at high equilibrium concentrations explains that the entropy decreases since the empty positions number becomes limited and this reduction more and more when first layer is saturated by the malachite green molecules. The interpretation of the second behavior is with the same manner but in relation with the second adsorbed layer. As it is observed that the two behaviors pass by two particular maximum which correspond to the concentrations at half

saturation (c_1 and c_2) in relation to the first and second layer respectively, indicating that the positions number is maximal.

Figure 8

➤ Free enthalpy

The type of this thermodynamic function describes the adsorption reaction feasibility. By referring to other published works the free enthalpy was calculated by Eq. (5):

$$G = k_B T \ln\left(\frac{c}{z_v}\right) \left[n N_M \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^n + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}} \right] \quad (5)$$

Where z_v describes the translation partion function per unit volume.

Figure 9 illustrates the evolution of the free enthalpy in relation to the malachite green equilibrium concentration for the two studied systems. The values of the free adsorption enthalpy are negative indicating that the adsorption reaction is thermodynamically spontaneous. By fixing two equilibrium concentrations which correspond to two different values of this thermodynamic function, we can deduce that the free enthalpy decreases slowly suggesting that the adsorption is not rapidly spontaneous. It was observed also that the free enthalpy decreases with a monotone manner explaining that a higher isothermal work was necessary to accept many malachite green molecules.^[42]

Figure 9

➤ Internal energy

The internal energy can be obtained by the double layer model with two energies using the Eqs. (6) and (7).^[40]

(6)

$$\frac{E_{\text{int}}}{k_B} = -\frac{\partial \ln(Z_{gc})}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \left(\frac{\partial \ln(Z_{gc})}{\partial \mu} \right)$$

$$E_{\text{int}} = -N_M \left\{ \frac{\left[\left(\frac{1}{\beta} \right) \left(\frac{c}{c_1} \right)^n \ln \left(\frac{c}{c_1} \right) + 2 \left(\frac{c}{c_2} \right)^{2n} \ln \left(\frac{c}{c_2} \right)^{2n} \right]}{1 + \left(\frac{C}{C_1} \right)^n + \left(\frac{c}{c_2} \right)^{2n}} + \mu \frac{\left[\left(\frac{c}{c_1} \right)^n + 2 \left(\frac{c}{c_2} \right)^{2n} \right]}{1 + \left(\frac{C}{C_1} \right)^n + \left(\frac{c}{c_2} \right)^{2n}} \right\} \quad (7)$$

The evolution of the internal energy for the two studied is depicted in Figure 10. The internal energy is negative confirming that the system evolves spontaneously.

Figure 10

CONCLUSION

In this work, alternative physicochemical and thermodynamic interpretations about the adsorption of malachite green dye (MG) on raw (RCS) and modified corn straw (MCS) were imputed. For both adsorbents, the double layer model with two energies was the more adequate to represent the adsorption process. The number of MG molecules per site (n) and the adsorbed quantity at saturation (Q_{sat}) increased with the temperature, and were in general higher for the modified adsorbent. This indicated that the modified adsorbent can accommodate more dye molecules in each site, and consequently, the adsorption capacity is higher. This fact was most pronounced at 298 K. In parallel, the density of the receptor sites (N_M) presented an inverse behavior. The energies, ε_1 and ε_2 increased with the temperature and, ε_1 was higher than ε_2 . The adsorption energies of MCS were higher than the adsorption energies of RCS. These trends can be attributed to the superior characteristics of MCS

adsorbent. The adsorption of MG on RCS and MCS was physical and controlled by Van der Waals forces. These results were corroborated by the configurational entropy (S_a), free adsorption enthalpy (G) and internal energy (E_{int}).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for the financial support. Furthermore, the authors would like to thank CEME-SUL/FURG (Electron Microscopy Center of South / Federal University of Rio Grande/RS/Brazil) due to the scanning electron microscopy images.

REFERENCES

- [1] V. K. Gupta, S. Khamparia, I. Tyagy, D. Jaspal, A. Malvya, *Global J. Environ. Sci. Manage.* **2015**, *1*, 71.
- [2] I. Ali, *Sep. Purif. Reviews* **2014**, *43*, 175.
- [3] I. Ali, Z. A. Al-Othman, A. Alwarthan, *J. Mol. Liq.* **2016**, *224*, 171.
- [4] V. M. Esquerdo, T. M. Quintana, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2015**, *116*, 105.
- [5] J. T. Wu, C. Y. Kuo, C. H. Wu, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2015**, *114*, 341.
- [6] I. Ali, V. K. Gupta, *Nature Protocol.* **2006**, *1*, 2661.
- [7] I. Ali, *Sep. Purif. Rev.* **2010**, *39*, 95.
- [8] I. Ali, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5073.
- [9] I. Ali, M. Asim, T. A. Khan, *J. Environ. Manage.* **2012**, *113*, 170.
- [10] I. Ali, *Sep. Purif. Rev.* **2014**, *43*, 175.

- [11]A. Srinivasan,T. Viraraghavan,*J. Environ. Manage.***2010**,*91*, 1915.
- [12]G. L. Dotto, M. L. G. Vieira, L. A. A. Pinto,*Ind. Eng. Chem. Res.***2012**,*51*, 6862.
- [13]N. F. Cardoso, E. C. Lima, B. Royer,M. V. Bach, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, T. Calvete, *J. Hazard. Mater.* **2012**,*241–242*, 146.
- [14]D. S. P. Frango,E. H. Tanabe,D. A. Bertuol,G. S. Reis,E. C. Lima,G. L. Dotto,*Water. Sci. Technol.***2017**, *75*, 296.
- [15]G. L. Dotto,J. M. N. Santos, E. H. Tanabe,D. A. Bertuol,E. L. Foletto,E. C. Lima,F. A. Pavan,*J. Clean. Prod.***2017**, *144*, 120.
- [16]J. O. Gonçalves,J. P. Santos,E. C. Rios,M. M. Crispim,G. L. Dotto, L. A. A. Pinto,*J. Mol. Liq.***2017**,*225*, 265.
- [17]H. Ge,C. Wang,S. Liu, Z. Huang,*Bioresour. Technol.***2016**,*221*, 419.
- [18]G. L. Dotto, S.K. Sharma, L. A. A. Pinto, *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*, John Wiley & Sons, Beverly **2015**.
- [19]G. L. Dotto,J. M. N. Santos, I. L. Rodrigues, R. Rosa, F. A. Pavan, E. C. Lima,*J. Colloid. Interface Sci.***2015**,*446*, 133.
- [20]G. L. Dotto, J. M. Cunha, C. O. Calgaro,E. H. Tanabe, D. A. Bertuol,*J. Hazard. Mater.***2015**, *95*, 29.
- [21]F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- [22]M. Bhaumik,R. I. McCrindle,A. Maity,S. Agarwal, V. K. Gupta,*J. Colloid. Interface Sci.***2016**,*466*, 442.
- [23]G. Crini, P. M. Badot, *Prog. Polym. Sci.* **2008**,*33*, 399.
- [24]V. M. Esquerdo,T. R. S. Cadaval Jr.,G. L. Dotto, L. A. A. Pinto,*J. Colloid. Interface Sci.***2014**, *424*, 7.
- [25]L. Sellaoui, E. C. Lima,G. L. Dotto,S. L. Dias, A. Ben Lamine,*Results in Physics***2017**, *7*,

233.

- [26]G. L. Dotto,L. A. A. Pinto, M. A. Hachicha,S. Knani,*Food Chem.***2015**,*171*, 1.
- [27]G. L. Dotto,L. Sellaoui, E. C. Lima,A. Ben Lamine,*J. Mol. Liq.***2016**,*220*, 129.
- [28]L. Sellaoui,G. L. Dotto,J. O. Gonçalves,S. Knani,L. A. A. Pinto,A. Ben Lamine,*J. Mol. Liq.***2016**,*222*, 151.
- [29]B. Diu,C. Guthmann, D. Lederer,B. Roulet,*Physique Statistique*, Hermann, Paris, **1989**.
- [30]D. S. P. Franco,J. S. Piccin, E. C. Lima,G. L. Dotto,*Adsorption***2015**,*21*, 557.
- [31]L. Sellaoui,H. Guedidi,S. Knani,L. Reinert,L. Duclaux, A. Ben Lamine,*Fluid Phase Equilib.***2015**,*387*, 103.
- [32]L. Sellaoui,T. Depci,A. R. Kul,S. Knani,A. Ben Lamine,*J. Mol. Liq.***2016**,*214*, 220.
- [33]L. Sellaoui,B. B. Saha,S. Wjihi,A. Ben Lamine,*J. Mol. Liq.***2016**,*In press*,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.017>.
- [34]L. Sellaoui,H. Guedidi,S. Masson,L. Reinert,J. M. Levêque,S. Knani,A. Ben Lamine, M. Khalifaoui,L. Duclaux,*Fluid Phase Equilib.* **2016**,*414*, 156.
- [35]R. M. Silverstein, F. Webster,D. J. Kiemle,*Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **2007**.
- [36]Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-ray Diffraction Crystallography*, Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
- [37]J. I. Goldstein, D. E. Newbury,P. Echil,D. C. Joy,A. D. Romig Jr.,C. E. Lyman,C. Fiori,E. Lifshin,*Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum Press, New York. **1992**.
- [38] S. Brunauer, P. H. Emmett,E. Teller,*J. Am. Chem. Soc.***1938**, *60*,309.
- [39]A. Chakraborty, *Appl. thermal. eng.***2016**,*105*,189.
- [40]L. Sellaoui,H. Guedidi,S. Wjihi, L. Reinert,S. Knani,L. Duclaux, A. Ben Lamine,*RSC Adv.***2016**,*6*, 12363.

[41]B. Von Oepen, W. Kördel, W. Klein, *Chemosphere* **1991**, *22*, 285.

[42]X. Zhou, H. Yi, X. Tang, H. Deng, H. Liu, *Chem. Eng. J.* **2012**, *200–202*, 399.

Figure captions

Figure 1 Chemical structure of the malachite green (MG) dye.

Figure 2 SEM images of (a) raw (RCS) and (b) modified (MCS) corn straw.

Figure 3 Adsorption isotherms of MG on (a) raw (RCS) and (b) modified (MCS) corn straw at different temperatures.

Figure 4 Evolution of the number of molecules per site (n) as function of temperature for the two studied systems.

Figure 5 Behavior of the density of receptor site (NM) as function of temperature for the two studied systems.

Figure 6 Behavior of the adsorbed quantity at saturation (Q_{sat}) as function of temperature for the two studied systems.

Figure 7 Evolution of the adsorption energy (ϵ) as function of temperature: (a) RCS and (b) MCS.

Figure 8 Configurational/positional entropy as function of equilibrium concentration: (a) RCS and (b) MCS.

Figure 9 Free enthalpy as function of equilibrium concentration: (a) RCS and (b) MCS.

Figure 10 Internal energy as function of equilibrium concentration: (a) RCS and (b) MCS.

Table captions

Table 1. Expressions of partition functions and models used in this work.

Table 2. R^2 values for the fitting of the models with the experimental adsorption isotherms.

Table 3. Parameters of the double layer model with two energies applied for the MG adsorption on RCS and MCS.

Fig. 1

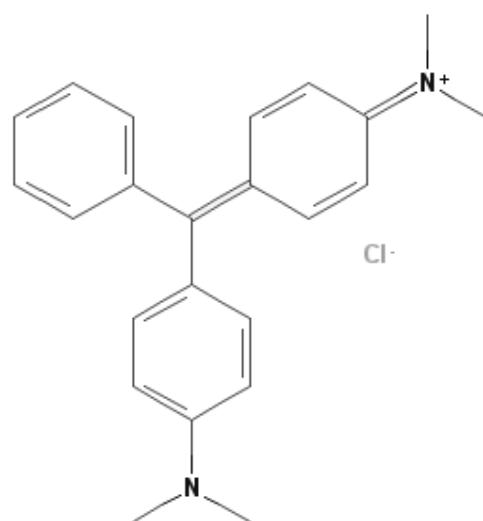
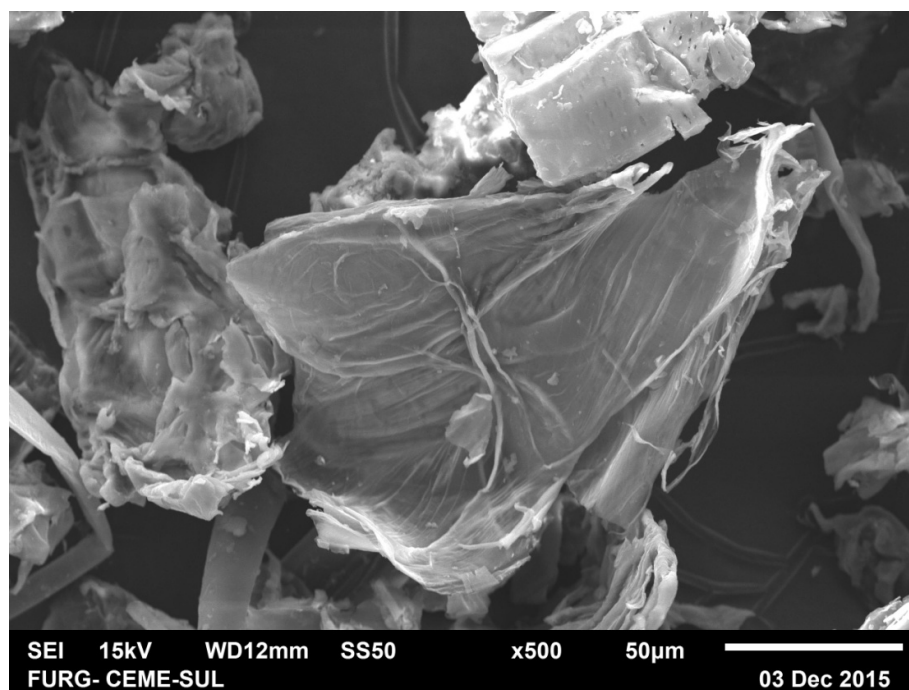
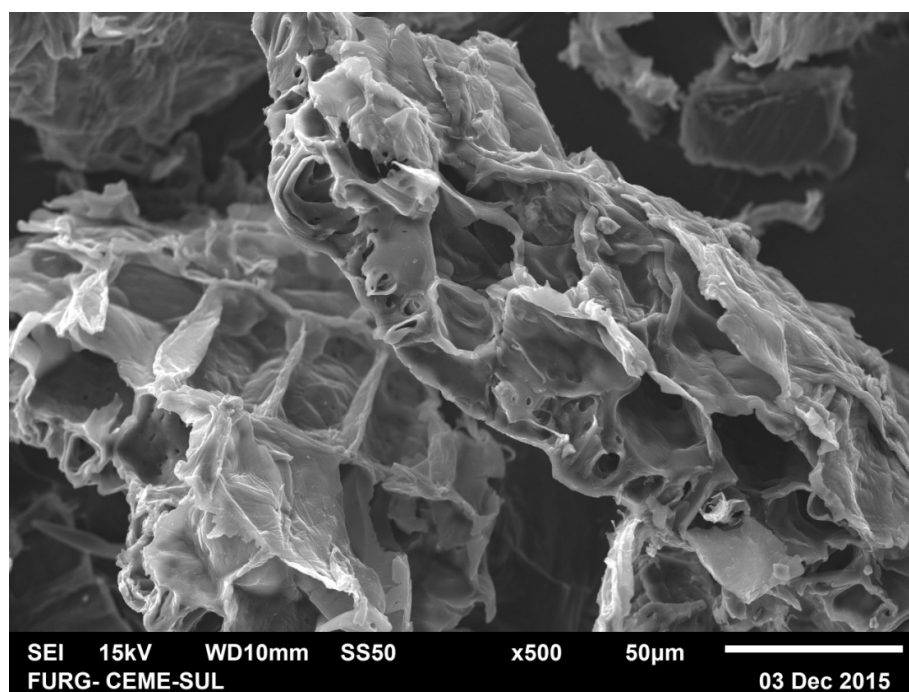


Fig. 2

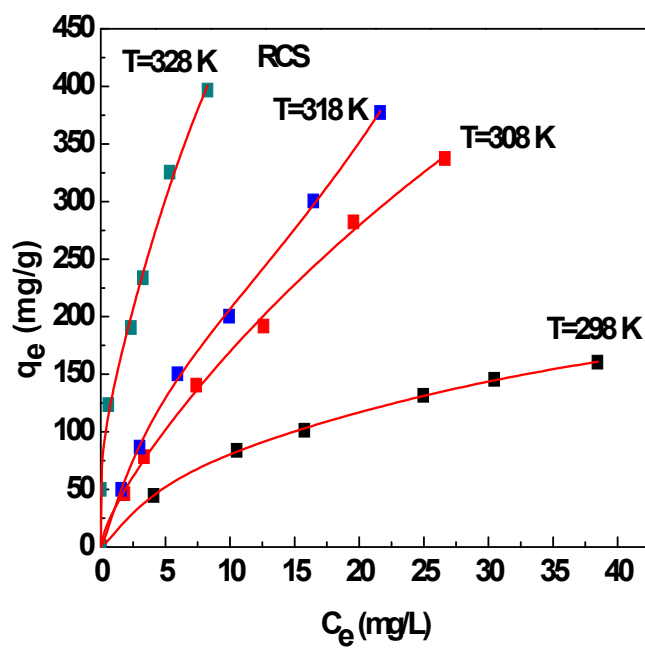


(a)

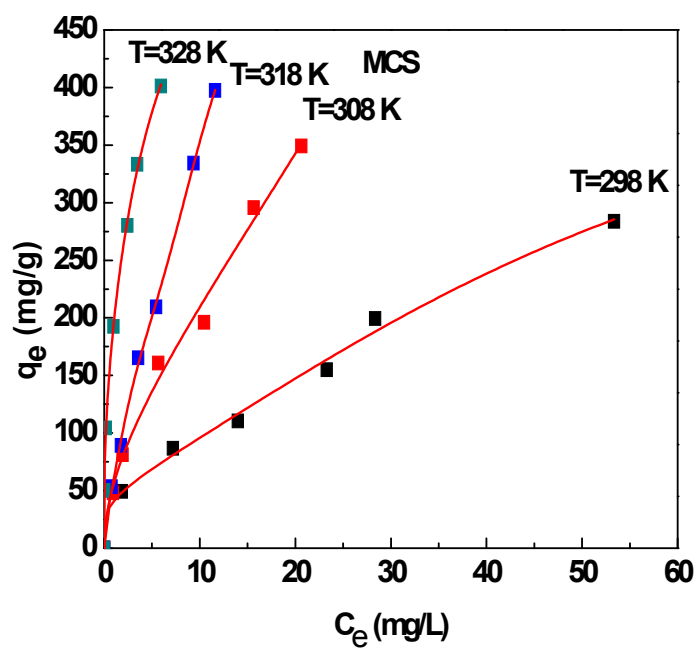


(b)

Fig. 3



(a)



(b)

Fig. 4

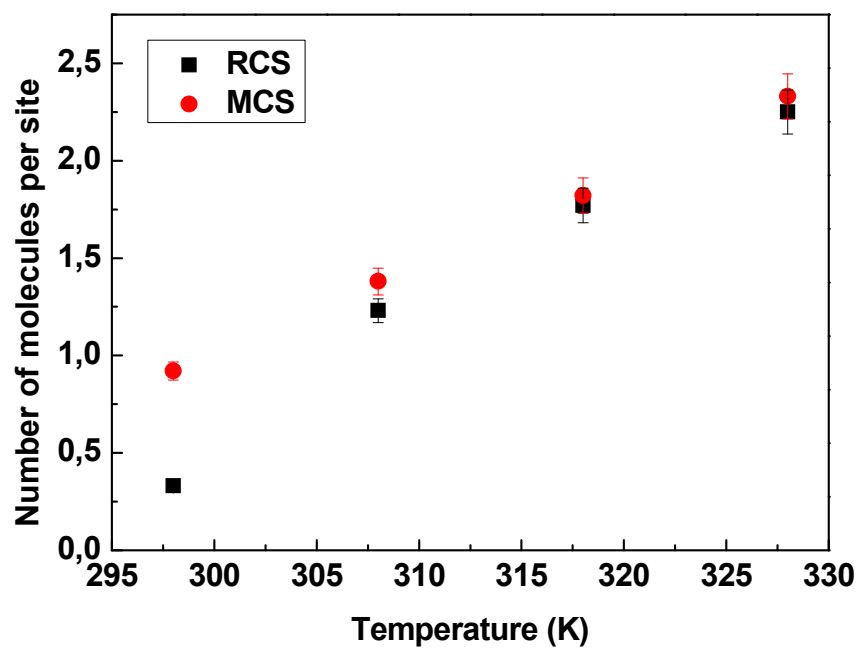


Fig. 5

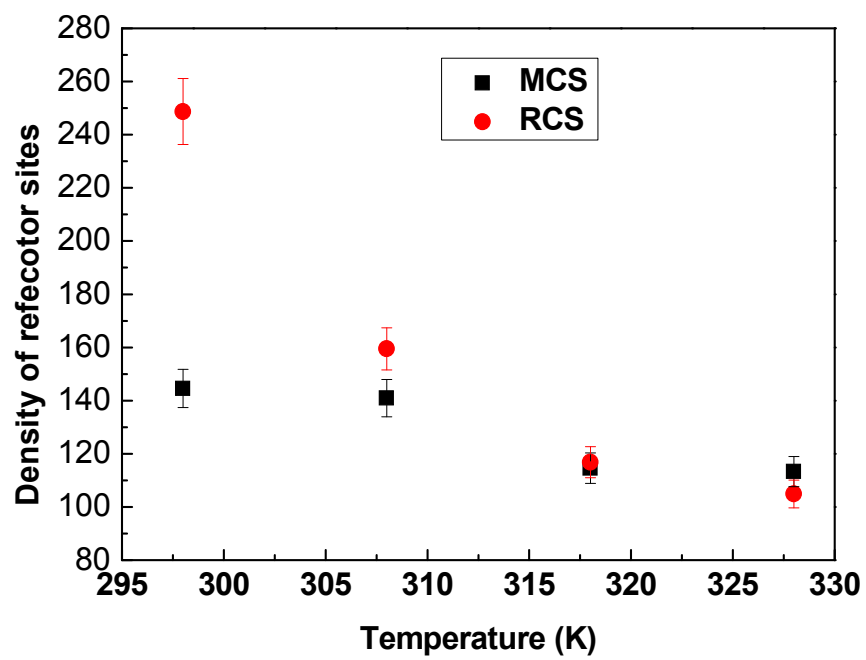


Fig.6

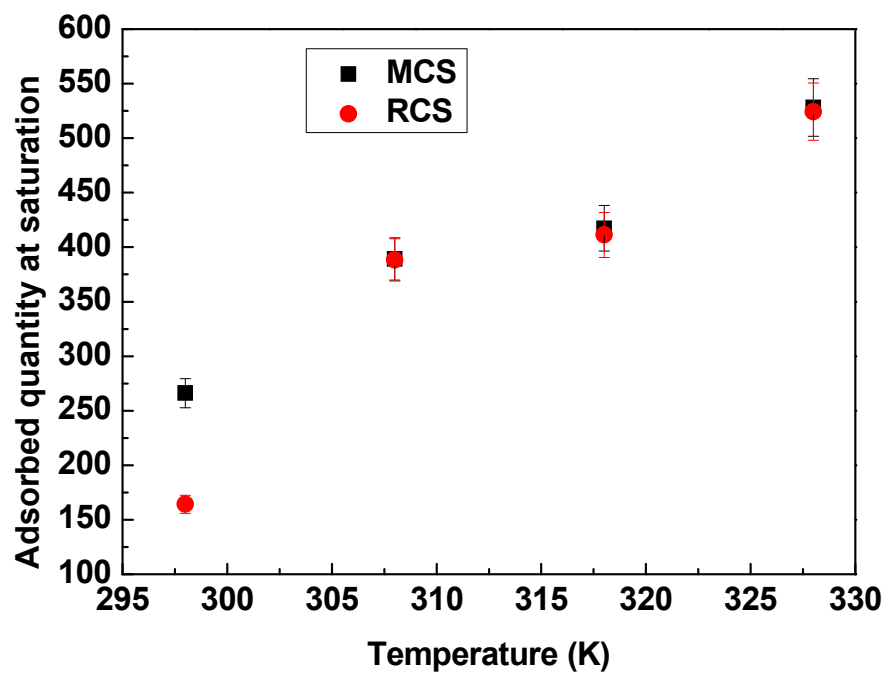
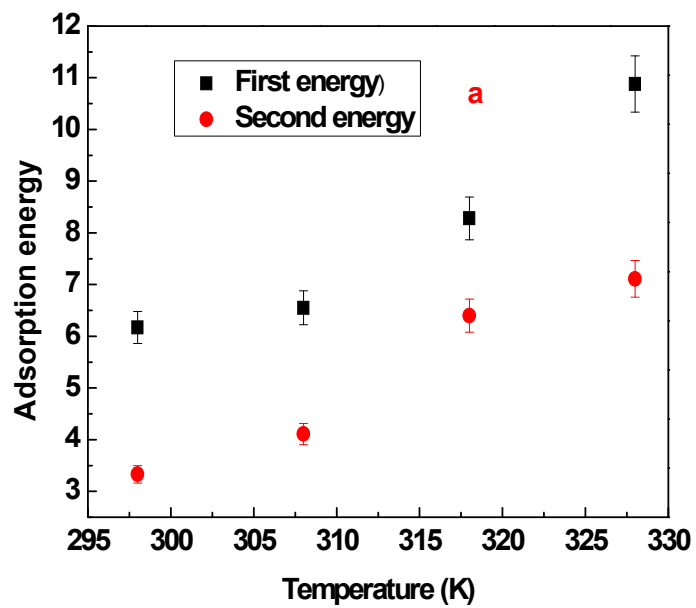
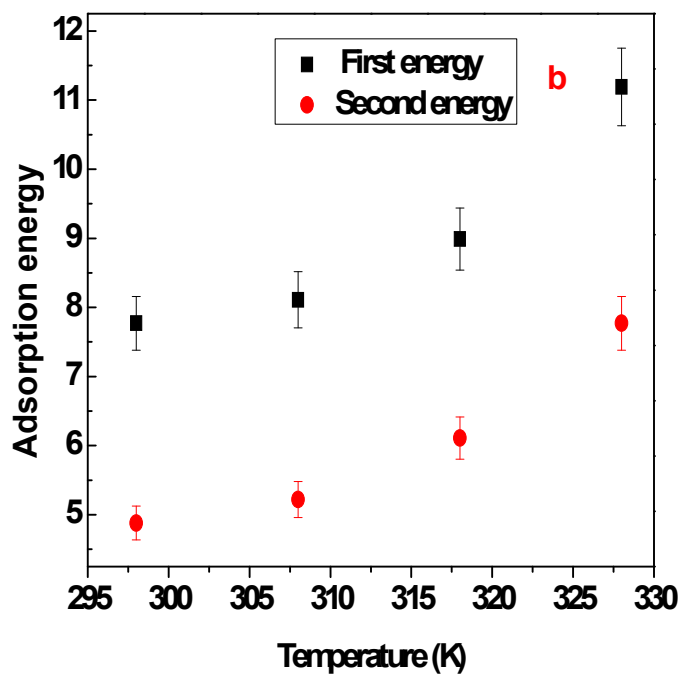


Fig. 7

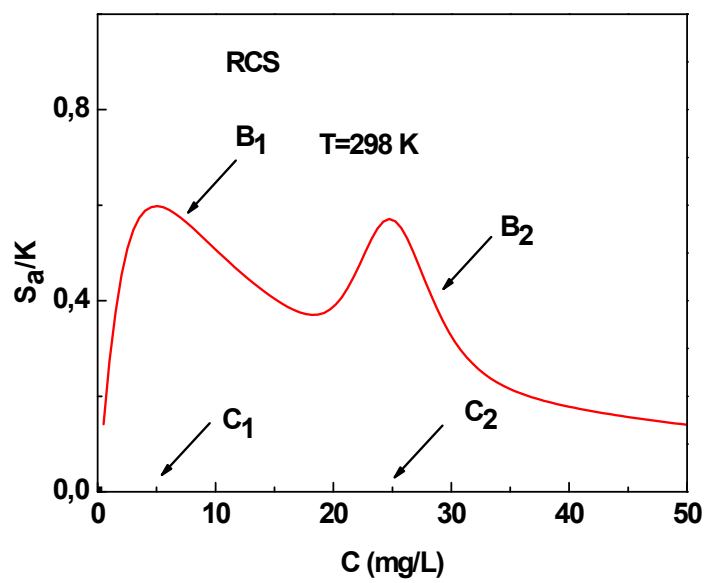


(a)

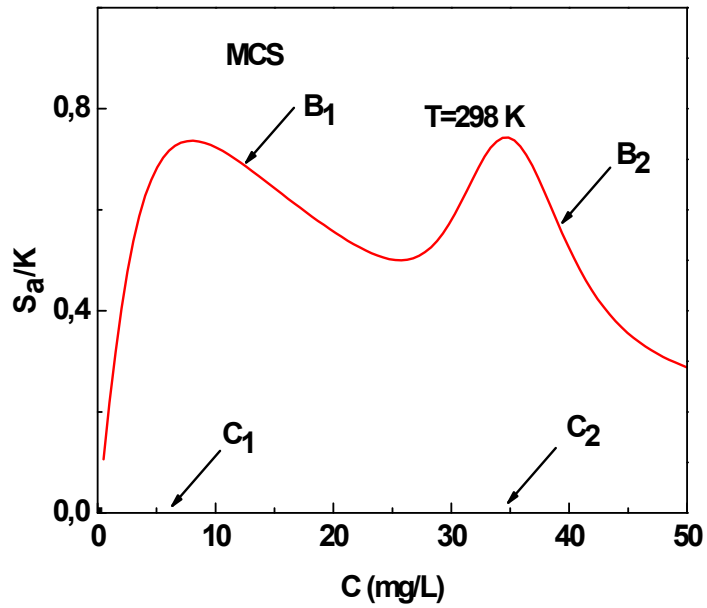


(b)

Fig. 8

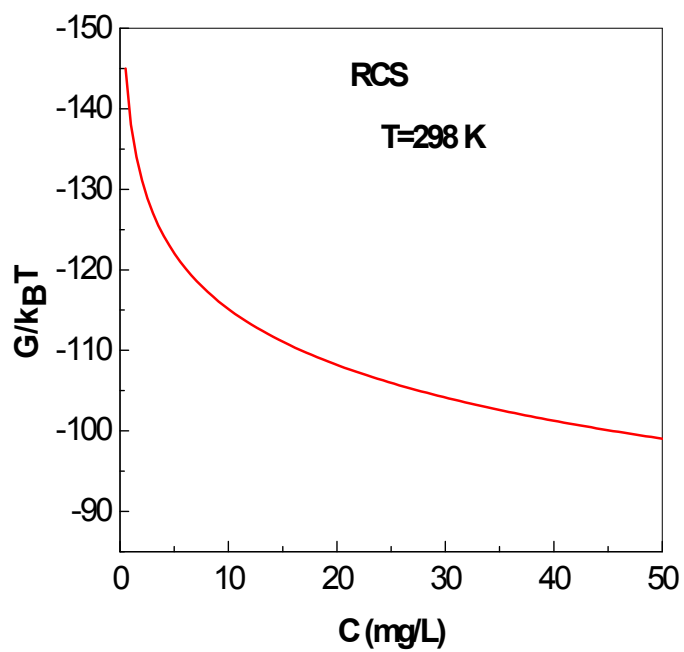


(a)

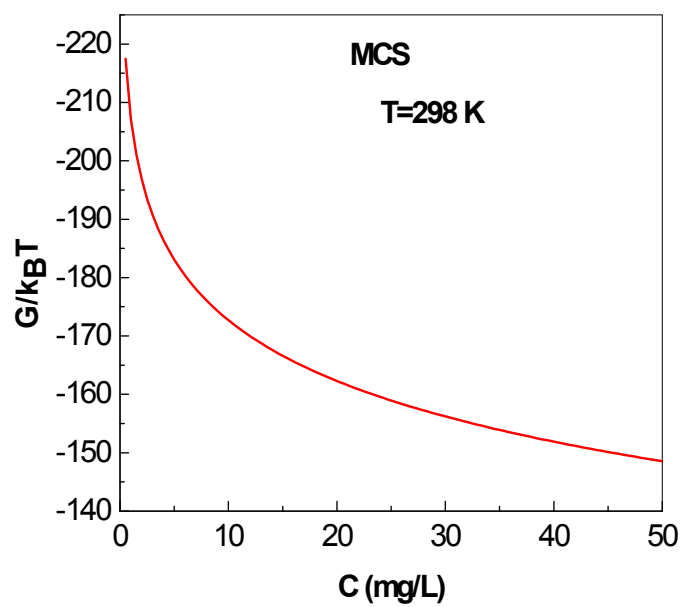


(b)

Fig. 9

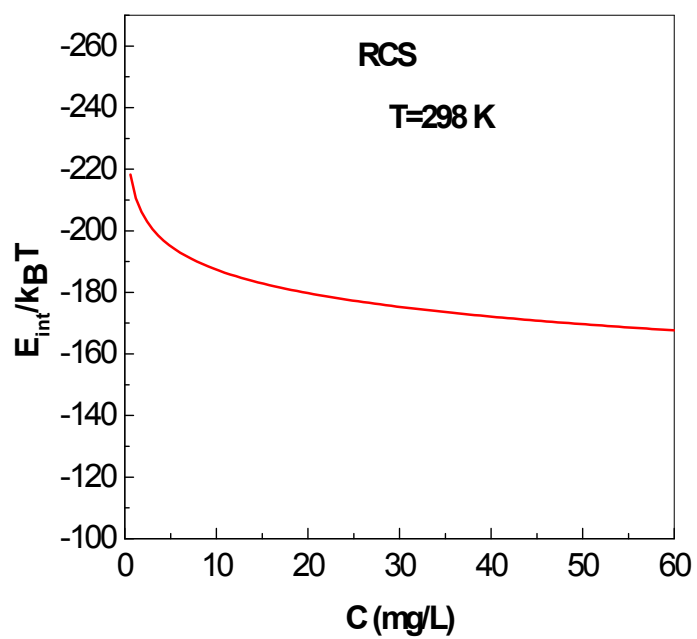


(a)

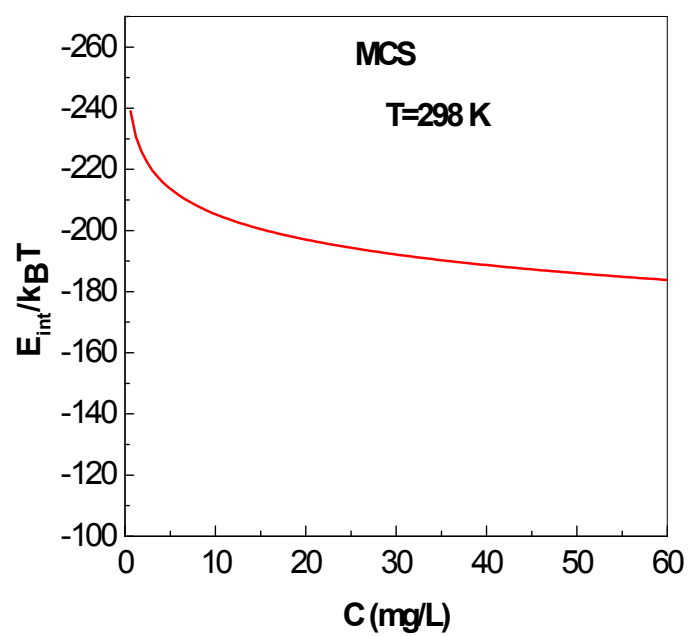


(b)

Fig. 10



(a)



(b)

Table 1 Expressions of partition functions and models used in this work

Model	Partition function of one receptor site	Total partition function	Total Number of formed layers	Model expression
<i>M1</i>	$z_{g_{c_1}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\mu)} \frac{1 - (e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)})^{N_2}}{1 - e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)}}$	$Z_{g_c} = (z_{g_{c_1}})^{N_M}$	$1 + N_2$	$Q = nN_M [F_1(c) + F_2(c) + F_3(c) + F_4(c)] / [G(c)]$
<i>M2</i>	$z_{g_{c_2}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\mu)}$	$Z_{g_c} = (z_{g_{c_2}})^{N_M}$	$1 + N_2 = 2$	$Q_a = nN_M \frac{\left(\frac{c}{c_1}\right)^n + 2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{c}{c_1}\right)^n + \left(\frac{c}{c_2}\right)^{2n}}$
<i>M3</i>	$z_{g_{c_3}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon + \mu)}$	$Z_{g_c} = (z_{g_{c_3}})^{N_M}$	$1 + N_2 = 2 = 1$	$Q = \frac{nN_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c}\right)^n}$

Table 2 R^2 values for the fitting of the models with the experimental adsorption isotherms

	RCS adsorbent				MCS adsorbent			
T (K)	298	308	318	328	298	308	318	328
<i>M1</i>	0.997	0.998	0.997	0.996	0.997	0.997	0.996	0.998
<i>M2</i>	0.996	0.997	0.998	0.997	0.998	0.997	0.997	0.997
<i>M3</i>	0.994	0.996	0.995	0.997	0.995	0.996	0.993	0.993

Table 3 Parameters of the double layer model with two energies applied for the MG adsorption on RCS and MCS

Adsorbent	T(K)	n	N_M	Q_{sat} (mg g ⁻¹)	$-\varepsilon_1$ (kJ mol ⁻¹)	$-\varepsilon_2$ (kJ mol ⁻¹)
RCS	298	0.33	248.71	164.15	6.17	3.33
	308	1.23	159.45	388.27	6.55	4.11
	318	1.77	116.79	411.22	8.28	6.40
	328	2.25	104.88	524.25	10.88	7.11
MCS	298	0.92	144.56	266.16	7.77	4.88
	308	1.38	140.94	389.19	8.11	5.22
	318	1.82	114.56	417.29	8.99	6.11
	328	2.33	113.30	528.19	11.19	7.77

SUPPLEMENTARY MATERIAL

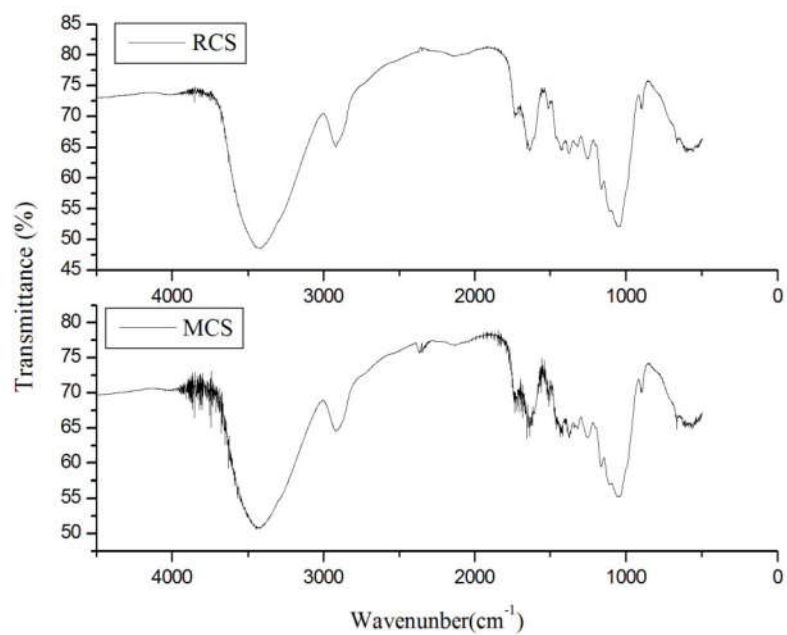
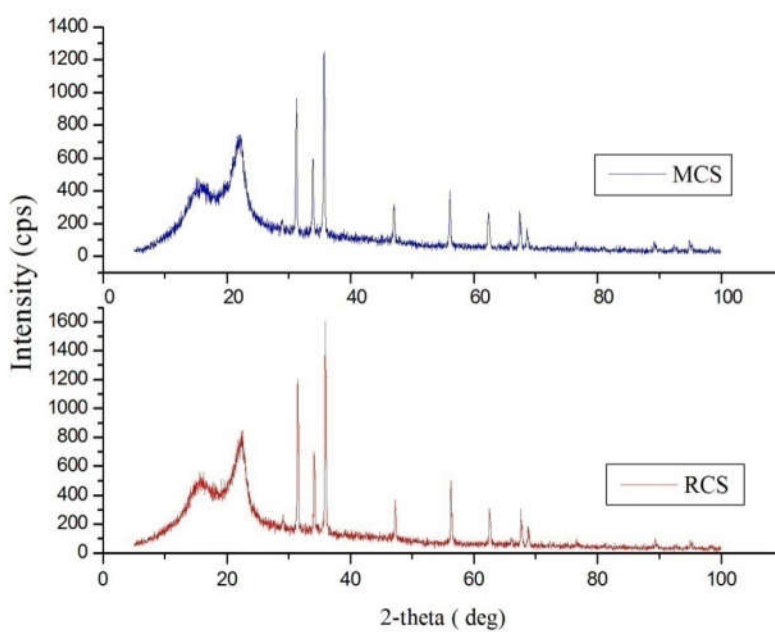
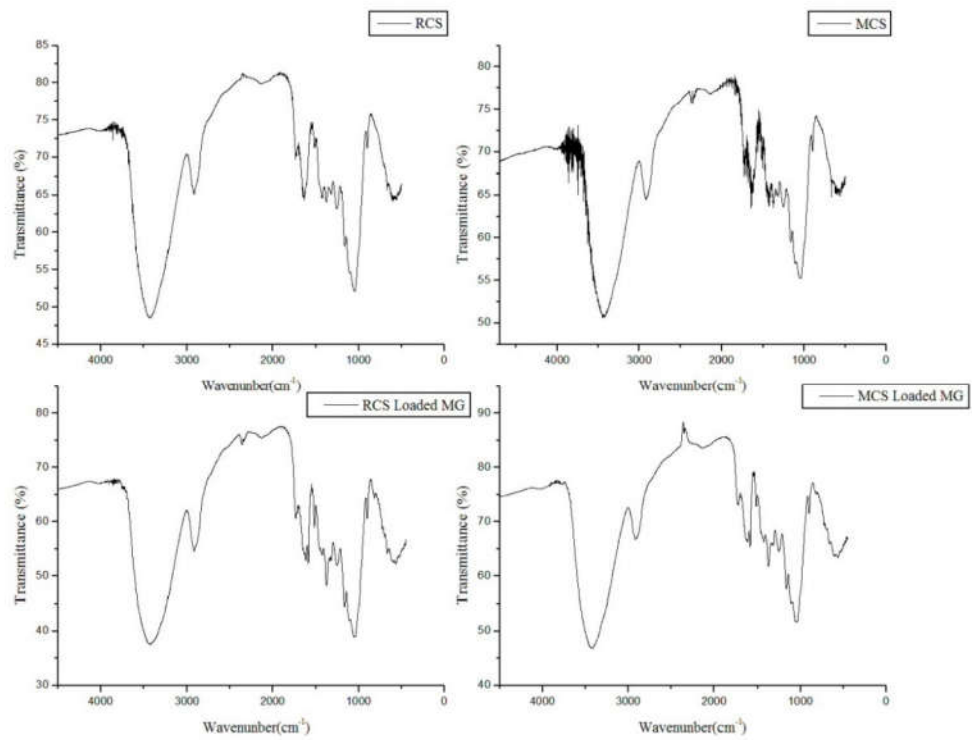
Figure 1S. FT-IR spectra of raw (RCS) and modified (MCS) corn straw.**Figure 2S.** XRD patterns of raw (RCS) and modified (MCS) corn straw.

Figure 3S. FT-IR spectra of raw (RCS) and modified (MCS) corn straw before and after the MG adsorption.



6 DISCUSSÃO

Os métodos FT-IR, XRD e SEM foram utilizados para caracterizar e comparar os adsorventes. Os espectros de infravermelho de RCS e MCS apresentaram perfil similar, o que indica que os grupos funcionais não foram degradados pelo tratamento com ultrassom. As principais bandas identificadas para ambos os adsorventes foram encontradas em 3450 cm^{-1} (vibração de estiramento de OH), 2850 cm^{-1} (alongamento CH), $1650, 1550\text{ cm}^{-1}$ (bandas amida I e II), 1450 cm^{-1} (deformação CH_x) e $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ (ligações CO e COC).

O padrão XRD de RCS expôs uma estrutura semi-cristalina, o que confirma que a palha de milho é composta por fases cristalinas e amorfas. RCS e MCS exibiram picos (ângulos 2θ) a 16.0° , 22.5° , 37° e segundo Liu et al (2014), correspondente ao intervalo que representa a estrutura da celulose em 35.9° . Para o RCS, a intensidade máxima está relacionada ao pico em $2\theta = 35.9^\circ$ correspondente a 1606, enquanto o padrão MCS apresentou um formato similar, mas uma amortização dos picos foi detectada com a intensidade máxima em $2\theta = 35.7^\circ$ correspondente a 1250, indicando uma estrutura mais amorfa. Isso demonstra que a modificação assistida por ultrassom transformou as regiões cristalinas da palha de milho em uma estrutura mais desorganizada, o que é interessante para fins de adsorção, uma vez que são gerados mais espaços vazios.

As imagens SEM mostram que o RCS possui uma estrutura típica não porosa, enquanto o MCS apresentou cavidades e protuberâncias, enfatizando a geração de novos sítios ativos. Isso indica que os colapsos das bolhas de cavitação produzidas pelo tratamento ultrassônico foram adequados para modificar a estrutura da palha de milho e melhorar suas propriedades adsorptivas. Este efeito foi confirmado pela análise BET, que indicou que o tratamento com ultrassom proporcionou um aumento na área superficial de $0,85\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (RCS) para $2,32\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (MCS).

As curvas cinéticas de adsorção, realizadas nas concentrações de 25, 50 e 100 mg L^{-1} com massa de RCS e MCS de 0,025 g e pH 6 indicaram uma adsorção rápida inicial até 30 min, seguida de considerável baixa na taxa de adsorção. O ponto de equilíbrio foi alcançado em 240 min. O comportamento adsorptivo inicial do MCS foi consideravelmente melhor que do RCS, sendo identificado que nos primeiros 5 min de contato o MCS adsorveu aproximadamente 78 mg g^{-1} enquanto o RCS adsorveu apenas 13 mg g^{-1} . Isso aponta que o MCS tem vantagens do ponto de vista operacional, uma vez que as maiores capacidades de adsorção são alcançadas em curtos períodos de tempo. Por conseguinte, os ensaios cinéticos foram ajustados conforme os modelos de Pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem,

Elovich, Avrami e Ordem geral. O modelo mais adequado foi selecionado conforme o coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (ARE) e demais parâmetros do método de estimação Quasi-Newton obtidos no software Statistic 9.1. O modelo que mais se ajustou aos ensaios cinéticos foi o de Elovich apresentando alto valor do coeficiente de determinação e baixo erro relativo além de descrever o parâmetro ' b ' (taxa inicial de adsorção) do MCS mais rápido que o RCS. O modelo ainda salientou que a capacidade de adsorção foi favorecida em concentrações de 100 mg L^{-1} . Enquanto que para a física estatística o ajuste do coeficiente de determinação dos modelos descartou o modelo monocamada com uma energia, por apresentar valores que destoam dos demais. Após o ajuste do modelo multicamadas com saturação, verificou-se que o número total de camadas formadas aproximou-se de 2, mesmo em temperaturas diferentes. Consequentemente, para interpretar o processo de adsorção do Verde Malaquita em RCS e MCS, selecionou-se o modelo de camada dupla com duas energias. Esta seleção foi baseada em três argumentos: Os valores de R^2 foram altos e próximos da unidade. A investigação apontou que RCS e MCS aceitam apenas duas camadas de Verde Malaquita. Os valores dos parâmetros do modelo de dupla camada com duas energias são fáceis de interpretar como função da temperatura. O número de moléculas de corante por local (n) variou de 0,33 a 2,33, indicando que a geometria de adsorção do verde malaquita em palha de milho *in natura* e modificada tende de uma posição horizontal para uma posição inclinada. Por conseguinte a densidade dos locais receptores (N_M) ilustrou que o aumento do número de moléculas por local leva a diminuir o parâmetro N_M como função da temperatura, ou seja, esse parâmetro é máximo quando o número de moléculas por local é mínimo. Conseqüentemente, indica que os dois parâmetros variam em geral de maneira inversa. Por fim a quantidade adsorvida na saturação (Q_{sat}) que relaciona o número de locais receptores e a densidade desses, expôs que os valores deste parâmetro aumentaram sempre com o aumento da temperatura. O que pode ser causada pelo aumento das colisões térmicas, demonstrando que o processo de adsorção foi endotérmico e que as moléculas do Verde Malaquita foram aderidas fixamente na superfície adsorvente. A variação Q_{sat} foi de 164,15 a 528,19 mg g^{-1} .

Os ensaios de equilíbrio realizados nas temperaturas de 298-328 K, expuseram que o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento de temperatura, mantendo esse comportamento, para ambos os adsorventes, mesmo em concentrações iniciais mais altas. Sendo que as capacidades máximas de adsorção experimental variaram de 131 a 200 mg g^{-1} para RCS e de 134 a 210 mg g^{-1} para MCS. Os ensaios experimentais de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips. Os ajustes aduziram que o coeficiente de determinação de ambos os modelos foi semelhante, entretanto os valores de erro foram

mais baixos para o modelo de Freundlich. Sendo esse o modelo mais adequado para descrever o equilíbrio sem superestimar a capacidade máxima de adsorção experimental como identificado nos outros modelos. O modelo indicou que o parâmetro k_F aumentou com o aumento de temperatura confirmando que a adsorção MG foi favorecida em 328 K. Além disso, o parâmetro k_F para MCS foi maior do que o parâmetro k_F para RCS, isso demonstra que o tratamento com ultrassom foi capaz de aumentar o potencial de adsorção da palha de milho. Esse fato pode ser atribuído às características mais adequadas de MCS, que foram geradas pelo tratamento com ultrassom. O valor de $1/n_F$ obtido a partir da isoterma de Freundlich fica dentro do intervalo entre 0 e 1,0, indicando uma adsorção favorável.

Os estudos termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção ocorreu por fisissorção, e a desordem aumentou em baixas concentrações de equilíbrio, mas diminuiu em altas concentrações. A entalpia livre e a energia interna descreveram cuidadosamente a espontaneidade do sistema estudado.

Referente aos ensaios com efluente real sintetizado, composto por misturas de corantes e compostos inorgânicos, a pH 7.3, 64.5% de cor foram removidas quando em contato com RCS e, cerca de 92.0% de remoção foi atingido quando se usou MCS.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se o uso da palha de milho para a adsorção do corante Verde Malaquita, bem como a potencialização da capacidade de adsorção deste biossorbente ao ser modificado via tratamento ultrassom. As caracterizações realizadas (FTIR, DRX, MEV e pH_{pcz}) demonstraram que tanto a palha de milho “*in natura*” quanto a modificada apresentam características que favorecem a adsorção, entretanto a caracterização do MCS evidenciou a presença de cavidades e protuberâncias sendo estas identificadas como novos sítios de adsorção. Assim como, expôs que a superfície da palha de milho é naturalmente carregada negativamente, justificando a afinidade com soluções carregadas positivamente como as geradas pelo corante catiônico Verde Malaquita.

Os ensaios preliminares de adsorção apontaram a dosagem mássica ideal de adsorbente de 25 mg/50 mL e o pH da solução igual 6, atingindo uma eficiência de remoção do corante de 77% com RCS e 81%, com MCS.

As curvas cinéticas indicaram uma taxa de adsorção rápida nos primeiros 30 min, seguida de considerável redução dessa taxa, atingindo o equilíbrio após 240 min de contato.

MCS apresentou vantagens do ponto de vista operacional, uma vez que as maiores capacidades de adsorção foram alcançadas em curtos períodos de tempo. O modelo cinético que mais se ajustou aos dados experimentais foi o de Elovich, ressaltando que a capacidade adsorção foi favorecida na concentração de 100 mg L^{-1} .

Os ensaios de equilíbrio revelaram que o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção do corante Verde Malquita em palha de milho. As capacidades máximas de adsorção experimental foram de 200 mg g^{-1} para RCS e 210 mg g^{-1} para MCS, obtidas em 328 K . O modelo de Freundlich foi o que mais se ajustou aos dados experimentais além de indicar através do parâmetro k_F que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção bem como mostrou que o tratamento com ultrassom foi capaz de aumentar o potencial de adsorção da palha de milho. Os ensaios com efluente real aduziram que a palha de milho com a superfície modificada tem maior potencial adsorptivo alcançando 92% de eficácia na remoção de cor.

A física estatística estudou o comportamento microscópico do processo de adsorção na superfície da palha de milho. Esse estudo comprovou que a MCS tem mais locais disponíveis para alocação de moléculas de corante bem como tem índice de saturação superior ao RCS, porém apontou que as diferenças de grandeza nesses parâmetros se evidenciam somente quando comparando os adsorventes em baixa temperatura.

Os estudos termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção ocorreu por fisiossorção e a desordem aumentou em baixas concentrações de equilíbrio, mas diminuiu em altas concentrações. A entalpia livre e a energia interna descreveram cuidadosamente a espontaneidade do sistema estudado.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fracionar os grupos lignocelulósicos existentes na palha de milho e identificar os que favorecem a adsorção;
- Adicionar a palha de milho grupos funcionais que potencializem a adsorção;
- Estudar as condições experimentais em processo de adsorção em leito fixo;
- Estudar os mecanismos de transferência de massa;

REFERÊNCIAS

- ACISLI, O.; KHATAEE, A.; KARACA, S.; SHEYDAEI, M. Modification of nanosized natural montmorillonite for ultrasound-enhanced adsorption of Acid Red 17. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 31, p. 116-121, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135041771530105X>. Acesso em dezembro de 2015.
- AL-RASHED, S. M.; AL-GAID, A. A. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 209-215, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610311000032>. Acesso em abril de 2016.
- ALVES, L. D. L.; CICHOSKI, A. J.; BARIN, J. S.; RAMPELOTTO, C.; DURANTE, E. C. The ultrasound on meat tenderization. **Ciência Rural**, v. 43, n. 8, p. 1522-1528, 2013. disponível em : <http://www.scielo.br/pdf/cr/v43n8/a23713cr2012-1034.pdf>. Acesso em 27 de abril de 2017 .
- ANASTOPOULOS, I; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174-185, 2016. Disponível em : <http://www.sciencedirect.com/science/journal/01677322/218> . Acesso em janeiro de 2017.
- ARIM, A. L.; RODRIGUES, L.; de ALMEIDA, A. R. F. Análise da Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Semente de Mamão Formosa (Carica Papaya L.) Seca em Leito Fixo com Fluxo de Ar Paralelo. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 6194-6201, 2015. Disponível em: <http://chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1684-18068-171560.pdf> Acesso em dezembro de 2015
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-química**. Tradução de Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 3v.
- BELLO, A. R. C. **Estudo da eficiência das ondas de ultra-som em relação ao hipoclorito de sódio e à filtração adsorção na eliminação de microrganismos em estação de tratamento de água**. 2003.116p. Dissertação -Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro. Disponível em :https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/95027/bello_arc_me_rcla.pdf?sequence=1. Acesso em dezembro de 2015.
- BERNARDO, C, O; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. de; Effect of ultrasound on the extraction and modification of starches. **Ciência Rural**, v. 46, n. 4, p. 739-746, 2016. Disponível em :<http://www.scielo.br/pdf/cr/v46n4/1678-4596-cr-46-04-00739.pdf>. Acesso em: 23 jan.2017.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/1232?show=full>>. Acesso em outubro de 2016.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.; MIERZWA, J.; DE BARROS, M.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2º Ed, Pearson, 2005.

BRASIL, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Fisiologia do Milho (Circular Técnica 22)**, Sete Lagoas, Minas Gerais, 2002. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/buscadepublicacoes/publicacao/list/serie/%22circular%20t%C3%A9cnica%22>> Acesso em março de 2016.

CASAGRANDA, Lucas. **Remoção do Corante Vermelho Reativo 4B Utilizando com Adsorvente Palha de Milho**. (2014). 41 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4025/1/PB_DAQUI_2014_1_04.pdf Acesso em março de 2016.

CASTRO, H. F. de; **Processos Químicos Industriais II** Apostila 4 -papel e celulose. 2009. 30 p. USP Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009 Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf> . Acesso em 10 de junho de 2016.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. 115p Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2011. Disponível em: <<http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/dissertaDANIELLEcarpine.pdf>>. Acesso em abril de 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acomp. safra bras. grãos, v. 11 Safra 2015/16** - Décimo Primeiro levantamento, Brasília, 176p, ISSN 2318-6852 agosto 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br> . Acesso em de janeiro de 2016.

CHENGDU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. TAO, WAN. **Preparation method of crop straw dye adsorption material**. B01J-020/26 B01J-020/30 C02F-001/28 C02F-103/30 C08F-004/40 C08F-220/56 C08F-222/02 C08F-226/10 C08F-289/00. CN103881033 A 2014-06-25. Acesso em maio de 2016.

CHU, H.J.; WEI, H.L.; ZHU, J. Ultrasound enhanced radical graft polymerization of starch and butyl acrylate. **Chemical Engineering and processing: Process intensification**, v. 90, p. 1-5, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115000264>>. Acesso em: 10 de janeiro 2016.

CLARK, H. L. M. **Remoção de Fenilalanina por Adsorvente produzido a partir de Torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte,

2010. Disponível em:

<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/URMR-87QMYW/dissertacaofinal.pdf?sequence=1>>. Acesso em abril de 2016.

DOTTO, G.L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. 2010. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos)- Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010. Disponível em <http://repositorio.furg.br/handle/1/2925>. Acesso em maio de 2016.

DOTTO, G.L., CUNHA, J.M., CLAGARO, C.O., TANABE, E.H., Bertuol, D.A. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO₂ technologies for cobalt adsorption, **Journal of hazardous materials**, v. 295, p. 29-36, 2015b. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415002915> Acesso em março de 2016.

DE MARCO, C. **Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso**. 2015. 79 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, disponível em : <<https://repositorio.ucs.br/handle/11338/965>> .Acesso em Dezembro de 2015.

FIGUEIREDO, S.A.R.D.C. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/12405>>. Acesso em março de 2016.

FOLETTTO, V.S; FERREIRA, A.B; SEVERO E.C; COLAZZO, G.C; FOLLETTTO E.L; DOTTO, G.L. Iron-based adsorbent prepared from Litchi peel biomass via pyrolysis process for the removal of pharmaceutical pollutant from synthetic aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 11, p. 10547-10556, 2017.

FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 39-50, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014154>>. Acesso em: dezembro 2016.

FRANCO, D. S. P.; PICCIN, J. S.; LIMA, E. C.; DOTTO G. L. Interpretations about methylene blue adsorption by surface modified chitin using the statistical physics treatment **Adsorption**, v. 21, n. 8, p. 557-564, 2015. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-015-9699-z>> . Acesso em junho de 2016.

FRANCO, D.S.P. **Modificações na Casca de arroz para a adsorção de azul de metileno em batelada e leito fixo**. 2016. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

FREIXIAL, R. M.; BARROS, J. F. Texto de apoio para as Unidades Curriculares de Sistemas e Tecnologias Agropecuárias, Noções Básicas de Agricultura e Tecnologia do

Solo e das Culturas. **Departamento de Fitotecnia**. Universidade de Evora, 2012. Disponível em: <<http://www.caprinet.pt/PDFs/Pastagens%20e%20forragens/Forragens.pdf>> . Acesso em Janeiro de 2016.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**, Prentice-Hall International, 1993.

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 of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973-3993, 1960. Acesso em junho de 2017.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**, 1ª Edição, v. 4, Editora do autor, São Paulo, 1998.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters. **Hazardous organic pollutants in colored wastewaters**. Nova Science Publishers, 2009. Disponível em :<<http://agris.fao.org/agrissearch/search.do?recordID=US201300139108>>. Acesso em abril de 2016.

Hassan, M. H., Fayoumi, L. M. A.; Jamal, M. M. (2011). Kinetic study of the discoloration of triphenylmethane dyes in function of pH, salt effect. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 46, n. 4, p. 395-400, 2011. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/237836044_Kinetic_study_of_the_discoloration_of_triphenylmethane_dyes_as_a_function_of_pH_salt_effect. Acesso em junho de 2016.

HASSEMER, M.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900-9004, 2012. Disponível em: <<https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/21789>>. Acesso em julho de 2016.

HUNAN UNIVERSITY. Xingzhong, Yuan et al, **Biological adsorbent, preparation and their use of Methylene Blue dye to remove wastewater**. B01J-020/24 B01J-020/30 C02F-001/28 C02F-103/30. CN103657602 A 2014-03-26. Acesso em maio de 2016.

MARWA, B. M. BRUNO, S.; MONGI, B.; VAN, F.T.; ABDELMOTTALEB, B. L. Modeling of adsorption isotherms of dye N719 on titanium oxide using the grand canonical ensemble in statistical physics for dye sensitized solar cells. **Solar Energy**, v.135, p.177-187, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X16300846>>. Acesso em janeiro de 2017.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF>. Acesso em março de 2016.

NASCIMENTO, N. F.; SILVA, N. T.; THIM, G. P. Estudo da cinética de cristalização de mulita. **Instituto de Tecnologia Aeronáutica—ITA, Departamento de Química, São José dos Campos—SP, Brasil.** Disponível em :

< <http://www.bibl.ita.br/ixencita/artigos/FundNatalia.pdf>, 2004>, Acesso em dezembro de 2016.

NUNES, D. L. **Preparação de Carvão Ativado a partir da torta prensada *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções.** 2009. 117p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)-Faculdade de Farmácia, UFMG: Belo Horizonte.. Disponível em :<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/URMR-87QNMV> Acesso em outubro de 2016

OJHA, K. S.; Mason, T. J.; O'DONNELL, C. P., Kerry, J. P.; Tiwari, B. K. Ultrasound technology for food fermentation applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 410-417, 2017. Disponível em :

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716301985>. Acesso em março de 2017.

OKUNO, E; CALDAS, LI; CHOW, C. **Física para Ciências Biológicas e Biomédicas**, Editora Harper & Row do Brasil Ltda., São Paulo, 1986.

PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MARTINS, I. S. Composição química da palha de milho com qualidade para artesanato. In: **Congresso Nacional de Milho e Sorgo, 2008, Londrina. Anais.** Sete Lagoas: IAPAR- Embrapa Milho e Sorgo. 2008. Disponível em ; <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/30082/1/Composicao-quimica.pdf>. Acesso em Agosto de 2016.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** 2003. 93 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

Plazinski, W.; Rudzinski, W.; Plazinska, A. **Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review.** **Advances in colloid and interface science**, v. 152, n. 1, p. 2-13, 2009. Disponível em :

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000700>. Acesso em julho de 2016.

PRESTES, E. B.; RODRIGUES, L. M.; ROSSETO, V. EVOLUÇÃO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENTO NO BAGAÇO DE BUTIÁ. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 7, n. 2, 2016

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 1, n. 4, p.629-641, 2013.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713001061>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

RESENDE, L. P. Reúso na indústria têxtil e lavanderias. **Revistavirtual Hydro**, Ano VI, nº 66, p. 14-19, Abril-2012. Disponível em:<http://www.arandanet.com.br/midiaonline/hydro/2012/abril/index.html>.

Acesso em : junho de 2016.

RIBAS, M.C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais estudados em batelada e coluna de leito fixo.** 2016. 159p. Tese Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Disponível em : <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/147505>. Acesso em janeiro de 2016.

ROMÃO, D.R. **POTENCIAL DE FIBRAS DE RESÍDUO AGRÍCOLA: PALHA DE MILHO (*Zea mays* L.) PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE.** 2015. 46p. Trabalho de conclusão (Graduação em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília - UNB, Brasília. 2015.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M.A. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers & Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135415000022>>. Acesso em: setembro de 2016.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** John Wiley & Sons, 1984. Disponível em: books.google.com. Acesso em janeiro de 2016.

SALAZAR, R.F.S.; SILVA, G.L.P.; SILVA, M.L.C.P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. **In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Anais.** Campinas: Unicamp, 2005. p. 1-6. Disponível em : https://www.researchgate.net/profile/Rodrigo_Salazar/publication/235645089_Estudo_da_composicao_da_palha_de_milho_para_posterior_utilizacao_como_suporte_na_preparacao_de_compositos/links/0fcfd51242db818444000000.pdf. Acesso em abril de 2016.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1- 3, p. 1-13, 2011. Disponível em: 138 <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006333>>. Acesso em: dezembro de 2015.

SELLAOUI, L.; DOTTO, G. L.; GONÇALVES, J. O.; KNANI, S.; PINTO, L. A. A.; LAMINE, A. B. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of Food Yellow 4 and Food Blue 2 on modified chitosan using a statistical physics theory: new microscopic interpretations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 151-158, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216309837>. Acesso em janeiro de 2017.

SILVA, J. F. **Avaliação do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ no pós-tratamento de efluentes industriais.** 2015. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental - Florianópolis: UFSC/CTC/ENS. Disponível em : <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/160134>. Acesso em outubro de 2016.

SUZUKY, M. *Adsorption Engineering*, Kodansha, Tokyo, 1990.

UEDA, A.C.. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos**, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89344/225998.pdf?sequence=1>. Acesso em Janeiro de 2016.

UMPIERRE, C.S.; PROLA, L.D.T; ADEBAYO, M.A; LIMA, E.C.; DOS REIS, G.S; KUNZLER, D.D; BENVENUTTI, E.V. Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. **Environmental technology**, v. 38, n. 5, p. 566-578, 2017. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2016.1202329>. Acesso em abril de 2017.

UNIVERSITY OF SHANGHAI FOR SCIENCE & TECHNOLOGY. **Sync recovery of heavy metal adsorption mineralizer and its sediment body of water and its preparation method**. B01J-020/26 B01J-020/30 C02F-001/28 C02F-011/00 C02F-101/20. CN105536739 A 2016-05-04.

Vásquez, L.E. J.; RÍOS, S.M., SEGURA, E.M., Malachite green dye behaviors in the presence of biosorbents from maize (*Zea mays* L.), their Fe-Cu nanoparticles composites and Fe-Cu nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1594-1603, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716300525>. Acesso em março de 2017.

VINHAL, J. O.; LAGE, M. R.; CARNEIRO, J. W. M.; LIMA, C. F.; CASSELLA, R. J. Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 200- 208, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715001528>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. In: L. PAWLOWSKI, G. A. e LACY, W. J. (Ed.) 1986. **Studies in Environmental Science**: Elsevier, v. 29, p.455-492. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111608709580>>. Acesso em: 19 fev. 2016.

XIAN POLYTECHNIC UNIVERSITY. YANJUN, TAN et al. **Method of dyeing wastewater using waste straw processing**. B01J-020/24 C02F-001/28 C02F-103/30 CN103896357 A 2014-07-02. Acesso em maio de 2017.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014. Disponível em : www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389. Acesso em setembro de 2016.

YAO, Y. Enhancement of mass transfer by ultrasound: Application to adsorbent regeneration and food drying/dehydration. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 31, p. 512-531, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716300402>. Acesso em dezembro de 2016.

ZAZYCKI, M.A. **Adsorção de Metais (Au, Cu, Ni) Presentes em Lixivados de Contactores de Telefones Celulares**. 2016. 57p. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2016.

ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J.A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 8, p. 2569-2576, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209015669>. Acesso em setembro de 2016.

ZHANG, J.; ZHANG, B.; TIAN, C.; YE, Z.; LIU, Y.; LEI, Z.; HUANG, W.; FENG, C. Simultaneous sulfide removal and electricity generation with corn stover biomass as co-substrate in microbial fuel cells. **Bioresource technology**, v. 138, p. 198-203, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413005609>. Acesso em março de 2016.

ZHANG, P.; WANG, T.; QIAN, G.; WU, D.; FROST, R. L. Removal of methyl orange from aqueous solutions through adsorption by calcium aluminate hydrates. **Journal of colloid and interface science**, v. 426, p. 44-47, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979714001969>. Acesso em junho de 2016.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable NiO, Fe₃O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 218-228, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714009887>. Acesso em março de 2016.