

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

MARISTELA TESSARO

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO
BAGAÇO DE MALTE COMO BIOSSORVENTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO
2015

MARISTELA TESSARO

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO
BAGAÇO DE MALTE COMO BISSORVENTE**

Trabalho de conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos Da Coordenação de Processos Químicos – COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto da Cunha
Gonçalves

TOLEDO
2015

**TERMO DE APROVAÇÃO
DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

MARISTELA TESSARO

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO BAGAÇO DE
MALTE COMO BIORSORVENTE**

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, *Campus Toledo*, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

Prof Dr Gilberto da Cunha Gonçalves

Prof Dr Clayton Antunes Martin

Prof^a Dr^a Marcia Teresinha Veit

Toledo, Dezembro de 2015

*A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

RESUMO

TESSARO, Maristela. **Estudo da remoção do azul de metileno utilizando bagaço de malte como bioissorvente**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo, 2015.

A escassez dos recursos naturais tem levado a leis ambientais cada vez mais rígidas. Os custos envolvidos com o uso destes recursos vêm se tornando crescentes no setor industrial, levando as indústrias a buscarem alternativas que minimizem estes custos procurando também reduzir os impactos ambientais. Dentre os resíduos industriais, os efluentes contendo corantes provenientes das indústrias têxteis são um dos mais difíceis de serem tratados, por serem estáveis e de difícil degradação física, química e biológica. A adsorção é uma das principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração de efluentes têxteis. Adsorventes alternativos tem sido testados na tentativa de reduzir os custos nos processos de adsorção. Neste contexto, o presente trabalho estudou a viabilidade da utilização do bagaço de malte como bioissorvente. Os experimentos foram realizados em batelada. Foi estudado o efeito do pH; a remoção do corante pelo bioissorvente em função do tempo de contato; a cinética, os dados de equilíbrio de adsorção e as isotermas de adsorção, nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C. Os melhores valores de pH para a adsorção do azul de metileno pelo bagaço de malte foram de 9 e 10. Na primeira hora de contato, o bagaço de malte adsorveu cerca de 75% do azul de metileno presente na solução. No estudo cinético o equilíbrio de adsorção foi atingido em cerca de 6 horas e o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de determinação superior a 0,9970, para as três temperaturas estudadas. O modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados das isotermas, apresentando um valor de quantidade máxima adsorvida de 142,66; 94,02 e 101,25 mg g⁻¹, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, respectivamente. Desta forma, o bagaço de malte se apresentou como uma boa alternativa para ser utilizado como bioissorvente na remoção do corante azul de metileno.

Palavras-chave: Adsorção. Bagaço de malte. Azul de metileno.

ABSTRACT

TESSARO, Maristela. **Study of methylene blue removal using brewer's spent grain as biosorbent.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo, 2015.

The scarcity of natural resources has led to increasingly strict environmental laws. The costs involved in the use of these resources are rising in the industrial sector, leading the industry to seek alternatives that minimize these costs as well as reduce the environmental impacts. Among the industrial waste, effluents containing dyes from textile industries are the hardest ones to be treated because they are stable and present a hard physical, chemical and biological degradation. The adsorption is one of the main technics available in the literature for discoloration of textile effluents. Alternative adsorbents have been tried in an attempt to reduce the costs in adsorption processes. In this context, this paper studied the feasibility of using brewer's spent grain as biosorbent. The experiments were performed in batch. It has been studied the effect of pH; dye removal by biosorbent in function of contact time; kinetics, adsorption equilibrium data and isotherms at temperatures of 30, 35 and 40 °C. The best pHs for adsorption of methylene blue by brewer's spent grain were 9 and 10. In the first hour of contact, brewer's spent grain adsorbed about 75% of the methylene blue present in the solution. In the kinetic study the adsorption equilibrium was reached in about six hours, and the model that presented the best fit to the experimental data was the kinetic model of pseudo-second order, with coefficient of determination higher than 0.9970 for the three temperatures studied. The Sips model was the best fit to the data of the isotherms, presenting a maximum amount adsorbed value of 142.66; 94.02 and 101.25 mg g⁻¹ at temperatures of 30, 35 and 40 °C respectively. Thus, the brewer's spent grain proved to be a good alternative to be used as biosorbents in the removal of methylene blue dye.

Key-words: Adsorption. Brewer's spent grain. Methylene blue.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	07
1.1 OBJETIVOS	08
1.1.1 Objetivo geral	08
1.1.2 Objetivos específicos	08
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	09
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	09
2.2. CORANTES TÊXTEIS.....	10
2.3 AZUL DE METILENO	11
2.4 REMOÇÃO DE CORANTES	12
2.5 ADSORÇÃO	13
2.5.1 Cinética de adsorção.....	14
2.5.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	14
2.5.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	15
2.5.2 Isotermas de adsorção.....	15
2.6 ADSORVENTES ALTERNATIVOS	17
2.7 BAGAÇO DE MALTE	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 MATERIAIS	20
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	20
3.3 INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DA COR.....	21
3.4 ESTUDO CINÉTICO	22
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	22
3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	24
4.2 EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DO CORANTE PELO BM	25
4.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	28
4.4 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	32
5 CONCLUSÕES	37
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

A escassez dos recursos naturais tem levado a leis ambientais cada vez mais rígidas. Os custos envolvidos com o uso destes recursos vêm se tornando crescentes no setor industrial, levando as indústrias a buscarem alternativas que minimizem estes custos procurando desta forma também reduzir os impactos ambientais (TWARDOKUS, 2004). Apesar da crescente conscientização de que se deve deter a destruição do meio ambiente, muito ainda se tem e se pode fazer para minimizar ou eliminar a degradação ambiental (SANTOS, 2009).

Uma das principais preocupações é a qualidade da água (LEONAS, 1994) que é contaminada por compostos químicos oriundos da transformação da matéria-prima promovida pelas indústrias, tais como petroquímica, metalúrgica, têxtil, farmacêutica, de alimentos e da exploração de recursos naturais como combustíveis fósseis, minerais radioativos e metais pesados (CARDOSO, G., 2010).

A Indústria têxtil destaca-se como uma das principais geradoras de resíduos, devido à composição dos efluentes e ao fato de a cor ser o primeiro contaminante a ser reconhecido (FERRARI, 2009). O setor têxtil é responsável por 15% da água consumida pelas indústrias mundialmente (TWARDOKUS, 2004).

Dentre os resíduos industriais, os efluentes contendo corantes provenientes das indústrias têxteis são um dos mais difíceis de serem tratados, pois possuem origem sintética e estrutura aromática complexa, tornando-os produtos estáveis e de difícil degradação física, química e biológica. Quando não tratados, os efluentes têxteis são altamente poluidores, devido à presença de diversos compostos químicos utilizados na confecção do tecido. Estima-se que no processo de tingimento pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes (CARDOSO, G., 2010).

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos, porém, o tratamento dos efluentes têxteis não é uma tarefa de fácil resolução, estando o maior problema centrado na remoção da cor (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica e biodegradação (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A adsorção tem-se mostrado um método de tratamento de efluentes com bons resultados para a remoção da cor, sendo o carvão ativado o material mais amplamente utilizado, por apresentar maior capacidade de adsorção.

Na tentativa de reduzir os custos com a utilização do carvão ativado, têm sido testados diversos materiais de baixo-custo como adsorventes alternativos (SANTOS, 2009).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a adsorção do azul de metileno utilizando como bioissorvente o bagaço de malte.

1.1.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar o bagaço de malte;
- Verificar o efeito do pH da solução na capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo bioissorvente;
- Avaliar a remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato com o bioissorvente em diferentes temperaturas;
- Obter a cinética de remoção do corante e os dados de equilíbrio de adsorção em sistema batelada em diferentes temperaturas;
- Ajustar os dados cinéticos e de isotemas nas condições experimentais para a biomassa utilizando modelos disponíveis na literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentre os industriais, contando com uma posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e, também, como a principal atividade de desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes. No Brasil, destaca-se entre os 24 setores mais importantes da atividade industrial (CARDOSO, 2010).

Durante seu processo produtivo, a indústria têxtil é geradora de resíduos sólidos e líquidos, merecendo estes últimos uma atenção especial pela elevada quantidade produzida (SANTOS, 2009). Calcula-se que são gastos aproximadamente 50 L de água para cada kg de tecido beneficiado. Aproximadamente 15% de toda a água destinada as indústrias brasileiras são consumidas pelas indústrias têxteis (SOUZA; ZAMORA, 2004).

Várias são as etapas do processo têxtil que produzem efluentes líquidos, dentre elas destacam-se: a engomagem, a tecelagem, a desengomagem, o cozimento, o alvejamento e as etapas de estamparia e tingimento, que representam a geração de efluentes com a maior quantidade de corante do processo (FERRARI, 2010).

As composições dos efluentes líquidos, em cada processo, variam em função das inúmeras técnicas, equipamentos, corantes, auxiliares químicos e matérias-primas utilizadas. Os efluentes líquidos da indústria têxtil são tóxicos e geralmente não biodegradáveis. A não biodegradabilidade se deve ao alto conteúdo de corantes não fixados à fibra, cerca de 15 a 20%, aos surfactantes e aditivos que, geralmente, são compostos orgânicos de estruturas complexas (SIVARAJ, KADIRLEVU, 2001).

A presença de produtos químicos, como sulfitos e enxofre no efluente, causa a rápida redução de oxigênio dissolvido afetando, assim, a vida aquática. As contaminações de rios e lagos com estes compostos provocam, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora (FERRARI, 2010).

Sendo assim, do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil é considerada uma atividade potencialmente poluidora decorrente do processo e do descarte dos

efluentes líquidos gerados, os quais, além da cor, ainda possuem uma concentração elevada de matéria orgânica (ROBINSON *et al.*, 2001).

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Existem mais de 100 mil corantes comerciais, dos quais cerca de 2.000 estão disponíveis para a indústria têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000). São produzidos anualmente cerca de 700 mil toneladas de corantes (MCMULLAN *et al.*, 2001; ROBINSON *et al.*, 2001), das quais se estimam até 10% de perdas durante a sua aplicação (FORGACS *et al.*, 2004). Os corantes são projetados para apresentarem alta estabilidade, serem resistentes à luz, agentes químicos e biológicos, sendo moléculas grandes e complexas cujas estruturas e propriedades nem sempre são conhecidas (SANTOS, 2009).

Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações no meio aquático, causando toxicidade aguda e crônica nos ecossistemas. Alguns destes corantes são carcinogênicos e/ou mutagênicos, por conter compostos como fenóis, benzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos (FERRARI, 2010). Além disso, resíduos da indústria têxtil contendo corantes podem ainda apresentar metais pesados em níveis acima dos permitidos pelas leis ambientais (BOOTH *et al.*, 1985).

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos a saúde humana estão diretamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e das vias respiratórias (CLARKE; STEINLE, 1995), podendo causar dermatites, irritações e alergias (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Em regra, a fixação dos corantes nas fibras durante o tingimento não é total. O grau de fixação depende primeiramente da combinação dos tipos de corantes/fibras e, de resto, de circunstâncias como características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.3 AZUL DE METILENO

O azul de metileno é o corante mais usado em testes de adsorção porque serve como um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos e corantes em solução aquosa. É um corante importante por ser muito utilizado para propósitos de impressão, na indústria têxtil e na medicina. A molécula do azul de metileno tem um diâmetro mínimo de 0,8 nm e é acessível a poros com diâmetros maiores que 1,3 mm (AYGUN *et al.*, 2003).

O azul de metileno é um corante catiônico pertencente à classe das fenotiazinas. É um corante orgânico, aromático, heterocíclico e solúvel em água ou álcool (REDMOND, 1999¹ apud LIMA *et al.*, 2007). A fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl$, massa molecular $319,8513 \text{ g mol}^{-1}$ e estrutura molecular na Figura 1.

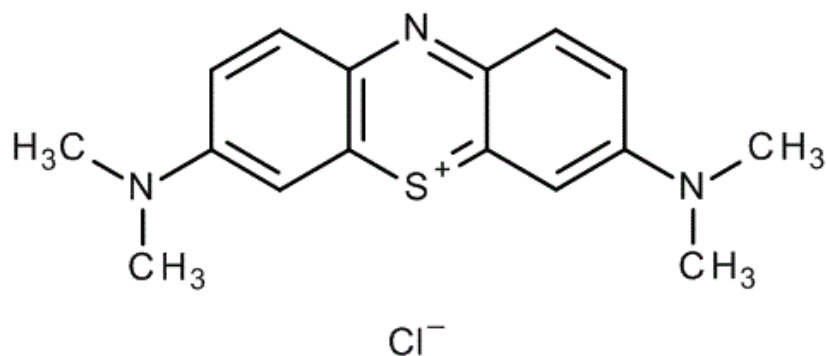


Figura 1 – Estrutura molecular do corante azul de metileno.

Fonte: Merk Chemicals (2011)

¹REDMOND, R., Photochemistry and Photobiology, 1999

De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ – (2009), o aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico. Ele também pode causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água.

Como reportado por Lima *et al.* (2007), o azul de metileno é um corante de caráter hidrofílico; entretanto, quando metilado apresenta caráter hidrofóbico, devido às reações que ocorrem entre o corante e este grupamento. A formação de agregados altera a eficiência da fotossensibilização.

O emprego do azul de metileno nas indústrias têxteis, segundo Fabrício *et al.* (2009), é comum no processamento de poliésteres e nylons. Os despejos gerados são tóxicos à biota aquática, diminuem a concentração de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características dos cursos de água (OLIVEIRA, 2006).

2.4 REMOÇÃO DE CORANTES

A descoloração dos efluentes têxteis foi sempre um problema de nível mundial, mas que tem-se acentuado ao longo do tempo com o aumento da escala da operação de tingimento e com as alterações na natureza dos corantes utilizados.

A descoloração de águas residuais pode ser conseguida removendo fisicamente o corante da água ou destruindo o seu grupo cromóforo. A grande variedade de corantes e produtos químicos auxiliares disponíveis comercialmente torna, no entanto, impossível que um mesmo método seja eficaz para todos os efluentes (SANTOS, 2009).

Em tratamentos de efluentes líquidos geralmente são utilizados métodos físicos, químicos e biológicos (CALLEGARO; FLOSS, 2011). Santos (2009) cita como principais métodos utilizados na remoção de corantes o tratamento biológico, a coagulação/floculação química, a oxidação, a redução química, a separação por membrana e a adsorção.

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é referida como um dos métodos mais efetivos e viáveis para descolorir um efluente (YETH; THOMAS; 1995), pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. Outras vantagens encontradas são um menor tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas comparando-se com outros processos físico-químicos (BRUNO, 2008).

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorvato e o material onde se faz a remoção é chamado de adsorvente. Existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas: a adsorção física e adsorção química (PERUZZO, 2003).

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, devido à transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FERNANDES, 2008).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsortibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido, conseqüentemente a adsorção é maior (VASQUES, 2008).

2.5.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SILVA, 2012).

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção do adsorvato em um adsorvente (FREITAS, 2007). Os mais empregados são os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

2.5.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção pode ser feita com a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (FERNANDES, 2008). Esse modelo cinético é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente e é apresentado na equação 1.

$$q(t) = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

onde $q(t)$ é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido num tempo t (mg g^{-1}), q_{eq} é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1}) e t é o tempo de contato (h) (ROYER, 2008).

2.5.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

A equação 2 representa o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado por Royer, (2008):

$$q(t) = q_{eq} \frac{q_{eq} k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (2)$$

sendo k_2 a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{h} \cdot \text{mg} \text{ g}^{-1}$), q_{eq} a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \text{ g}^{-1}$) e q_t a quantidade adsorvida no instante t .

2.5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é uma expressão matemática que relaciona a quantidade de adsorvato removido para a fase líquida por unidade de massa do adsorvente em uma determinada temperatura constante. Pretende-se com isso obter uma interpretação molecular do processo e, com os parâmetros obtidos a partir dessa análise, comparar o comportamento de adsorção de outros adsorvatos e prever a adsorção em outros sistemas (SILVA, 2012; ROYER, 2008).

Existem muitas equações para analisar os dados experimentais no equilíbrio de adsorção (ROYER, 2008), destacando-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

O modelo da isoterma de Langmuir está baseado na proposição de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos; cada sítio pode reter somente uma espécie adsorvente; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as moléculas adsorvidas. A equação 3 representa o modelo da isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3)$$

onde C_{eq} é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), b é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), e $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente (ROYER, 2008).

Outro modelo de isoterma frequentemente aplicado é o modelo de Freundlich. Este modelo é uma equação exponencial e, portanto, assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato. Teoricamente, usando essa expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer. O modelo de isoterma de Freundlich é apresentado na equação 4.

$$q = k C_{eq}^{(1/n)} \quad (4)$$

em que k é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$] e n é o expoente de Freundlich (adimensional) (ROYER, 2008).

O modelo de Sips é a combinação de isotermas do tipo Langmuir e Freundlich, e está representado na equação 5.

$$q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x} b C_{eq}^{(1/n)}}{1 + b C_{eq}^{(1/n)}} \quad (5)$$

na qual: b é a constante de Sips relacionada com a constante de afinidade ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$, $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção para Sips (mg g^{-1}) e n é o expoente de Sips (adimensional). Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações assume a forma de adsorção de Langmuir (ROYER, 2008).

As isotermas são úteis para descrever a capacidade de adsorção, selecionar o adsorvente mais adequado, bem como para estabelecer as quantidades requeridas numa determinada aplicação. Além disso, as isotermas desempenham um papel importante na construção de modelos para análise e descrição dos

sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas (LONGHINOTTI *et al.*, 1996).

2.6 ADSORVENTES ALTERNATIVOS

Adsorventes alternativos de baixo custo para a remoção de corantes de efluentes aquosos contaminados têm despertado grande interesse. Vários estudos têm avaliado a capacidade de adsorção de materiais como a quitosana (CHAVES *et al.*, 2008; CRINI, 2006), bagaço de cana (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010), casca de coco babaçu (VIEIRA *et al.*, 2009), casca de coco da baía (SANTOS *et al.*, 2008), caule de mandioca (GILIOLI, *et al.*, 2014), e outros resíduos celulósicos (CRINI, 2006).

O Brasil, por apresentar elevado potencial industrial, associado a uma grande produção de materiais lignocelulósicos, por conta da intensa atividade agrícola, reúne condições favoráveis para investir em pesquisas que busquem a aplicação de biomassa para fins de descontaminação ambiental.

Um fator importante na escolha do adsorvente é a sua abundância. Não seria viável a utilização de um material alternativo escasso (ALFREDO, 2013). O uso de biomaterial reduz o impacto ambiental de duas formas: a biomassa residual, que é um poluente, é removida do local onde foi gerada ou depositada, e efluentes contaminados podem ser tratados com este resíduo (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2008).

2.7 BAGAÇO DE MALTE

O termo técnico malte define a matéria-prima resultante da germinação, sob condições controladas, de qualquer cereal. Quando não há indicação subentende-se que é feito de cevada; em qualquer outro caso, acrescenta-se o nome do cereal. Assim, tem-se malte de milho, de trigo, de centeio, de aveia e de outros cereais (AQUARONE, *et al.*, 1983). O malte proveniente da cevada é resultado da maltagem,

processo que transforma o amido, abundante na cevada, em açúcares como maltose e glicose (MATTOS, 2010).

O bagaço de malte é um subproduto do processo de produção das cervejarias formado pela parte sólida obtida da filtração do mosto cervejeiro antes da fervura. De acordo com Costa *et al.*; (2006), o bagaço de malte representa 85% do total de subprodutos gerados pela indústria cervejeira, sendo considerado dessa forma o mais importante subproduto proveniente desse processo. Estima-se que a cada 100 L de cerveja produzida, 14 a 20 kg de bagaço são gerados (CORDEIRO, 2012).

O bagaço de malte é constituído principalmente de restos de casca e polpa de malte (CORDEIRO, 2012). Possui umidade entre 70 e 80% e um bom teor de proteína e de fibra bruta (VIEIRA; BRAZ, 2012). A composição química do bagaço de malte varia de acordo com o tipo de cevada, o tempo da colheita, as condições de maltagem e mosturação, bem como a qualidade e tipo de adjuntos adicionados no processo de fabricação de cerveja (SANTOS, 2014), mas, em geral, esse resíduo é considerado um material lignocelulósico, rico em fibras e proteínas (MUSSATO, DRAGONE, ROBERTO, 2006).

A tabela 1 mostra a porcentagem em massa seca dos principais componentes encontrados no bagaço de malte. Como pode-se observar, apesar de o bagaço de malte apresentar variações em sua composição química, ele é constituído principalmente de celulose, hemicelulose (arabinoxilano), lignina, proteínas, lipídeos e cinzas.

Tabela 1 - Composição química do bagaço de malte

Componente (% em base seca)	Bagaço de malte^a	Bagaço de malte^b
Celulose	25,4	16,8
Arabinoxilano	21,8	28,4
Lignina	11,9	27,8
Proteína	24,0	15,2
Lipídeos	10,6	n.d.
Cinzas	2,4	4,6

^a: Kanauchi *et al.* (2001)

^b: Mussatto e Roberto (2005)

n.d.: não determinado

Fonte: adaptado de Mussatto, Dragone e Roberto (2006)

Apesar de ser obtido em grande quantidade e apresentar composição rica em celulose, entre outros compostos, pequena parte deste resíduo é empregada como ração animal e o restante descartado no meio ambiente (SANTOS, 2014).

Mussato, Dragone e Roberto (2006) citam algumas possíveis aplicações para o subproduto bagaço de malte, como por exemplo ingrediente para ração animal, nutriente para alimentação humana, podendo ser utilizado na fabricação de panificações, fonte de energia combustível e biogás, briquetagem para utilização em materiais de construção, substrato para produção de enzimas, produção de carvão vegetal, entre outros, e também como material adsorvente, sugerindo-o como uma alternativa para os adsorventes mais caros utilizados no tratamento de efluentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O bagaço de malte úmido utilizado nos ensaios de adsorção foi doado por uma empresa cervejeira da região oeste do Paraná. Ele foi lavado para a remoção do material que estava aglomerado e que poderia gerar turbidez e, conseqüentemente, erro nas leituras de absorvância. Colocou-se aproximadamente 1,5 kg de bagaço de malte em um recipiente com aproximadamente 8 litros de água e, com o auxílio de um agitador mecânico, deixou-se em agitação por aproximadamente 5 minutos. Em seguida, descartou-se a água residual e adicionou-se novamente água e manteve-se a agitação por mais 5 minutos. A operação foi repetida várias vezes até a diminuição da turbidez da água residual. Após a última lavagem o bagaço de malte foi seco em estufa, com circulação forçada de ar, a 105 °C por um tempo de 12 horas. O bagaço de malte seco foi peneirado obtendo-se partículas com granulometria de 1,18 a 2,36 mm e armazenado em recipiente plástico à temperatura ambiente.

Para o preparo das soluções de corante foi utilizado o corante Azul de Metileno (marca VETEC). No decorrer dos experimentos, foram preparadas soluções do corante em diferentes concentrações.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

As análises realizadas foram densidade aparente e umidade, seguindo as metodologias do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Para determinação da densidade aparente, pesou-se aproximadamente 10 gramas da amostra, que foi transferida para uma proveta de 50,0 mL, anotando-se o seu volume. A densidade de uma substância é definida como a relação entre a sua massa e o seu volume, desta forma, para determinar a densidade aparente do bagaço de malte, utilizou-se a equação 6.

$$\rho = m/v \quad (6)$$

onde: ρ representa a densidade aparente (g mL^{-1}), m é a massa do bagaço de malte pesada (g) e v é o seu volume (mL), medido na proveta.

A análise de umidade foi realizada em estufa à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, pesando-se, em uma placa de Petri previamente dessecada e de massa conhecida, aproximadamente 5 g de bagaço de malte. A amostra foi mantida em estufa até peso constante, sendo transferida para um dessecador, até atingir temperatura ambiente, antes de realizar as pesagens. O teor de umidade foi determinado pela equação 7.

$$\%H_2O = 100 - \frac{(m_f - m_i)100}{ma} \quad (7)$$

em que: $\%H_2O$ representa a quantidade de água presente na amostra, m_f é a massa da placa com amostra (g), após a dessecação, m_i é a massa inicial da placa de Petri dessecada (g), e ma é a massa de bagaço de malte pesada (g).

3.3 INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DA COR

Para determinação da influência do pH no processo de adsorção do corante azul de metileno sobre o biossorvente foram preparadas soluções aquosas de concentração inicial de corante de 200 mg L^{-1} e ajustadas a uma faixa de diferentes valores de pH (2,5; 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11), utilizando soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio $1,0\text{ mol L}^{-1}$ para realizar os ajustes. A massa do bagaço de malte utilizada foi de aproximadamente 0,5 g. Foram adicionadas aos erlenmeyers, volumetricamente, alíquotas de 50,0 mL da solução preparada de corante juntamente com o biossorvente. Em um outro erlenmeyer foi colocado 50,0 mL da solução de corante sem a adição do biossorvente, para ser utilizado como controle. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação em shaker (Oxylab 203) a 120 rpm, por um tempo de contato de 12 horas. Em seguida, as misturas foram separadas utilizando um filtro de plástico, e a concentração remanescente de corante foi determinada, por

meio das leituras das absorvâncias das soluções em espectrofotômetro. A quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente foi obtida aplicando-se a equação 8.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (8)$$

onde: q_e representa a quantidade adsorvida de corante (mg L^{-1}), C_o é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}), C_e é a concentração de corante em equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução utilizado (mL), e m , a massa de adsorvente utilizada (g).

3.4 ESTUDO CINÉTICO

Para o estudo da cinética de adsorção preparou-se uma solução de corante azul de metileno na concentração de 200 mg L^{-1} . Foram adicionadas a cada erlenmeyer alíquotas de 50,0 mL da solução de corante em contato com o bagaço de malte, cuja massa utilizada foi de aproximadamente 0,5 g. Variou-se o tempo de contato do adsorvente com a solução de azul de metileno, retirando-se do shaker amostras em tempos pré-determinados. Os tempos analisados foram: 6, 12, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 360, 480, 600 e 720 min. O experimento foi realizado nas temperaturas: 30, 35 e 40°C . A cinética de adsorção foi avaliada pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, representados pelas equações 1 e 2, respectivamente. Os parâmetros foram estimados com auxílio do software Statistica 7.0, por regressão não-linear, usando o método de iteração Simplex.

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para obter as isotermas de adsorção, amostras de diferentes concentrações iniciais (100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg L^{-1}) de corante azul de metileno foram transferidas para os erlenmeyers e então adicionou-se diferentes massas do biossorvente (0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 g). Os frascos contendo a mistura foram

mantidos por 15 h sob agitação controlada de 120 rpm, sem ajuste de pH e nas temperaturas constantes de 30, 35 e 40°C.

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos foram ajustados aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips, representados pelas equações 3, 4 e 5, respectivamente. Os parâmetros foram estimados com auxílio do software Statistica 7.0, por regressão não-linear, utilizando método de iteração Simplex para os modelos de Langmuir e Freundlich, e Hooke-Jeeves pattern moves para o modelo de Sips.

3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

Para quantificar as soluções de azul de metileno utilizou-se curva de calibração, seguindo a lei de Lambert-Beer, realizando as leituras das absorbâncias em espectrofotômetro UV-Vis (Merck, modelo Pharo), no comprimento de onda de 660 nm, utilizando concentrações da solução de azul de metileno na faixa de 2 a 6 mg L⁻¹. A Figura 2 apresenta a relação entre a absorbância e a concentração de corante. O coeficiente de correlação (R^2) da equação foi de 0,9995, sendo um valor que expressa alta linearidade entre os dados.

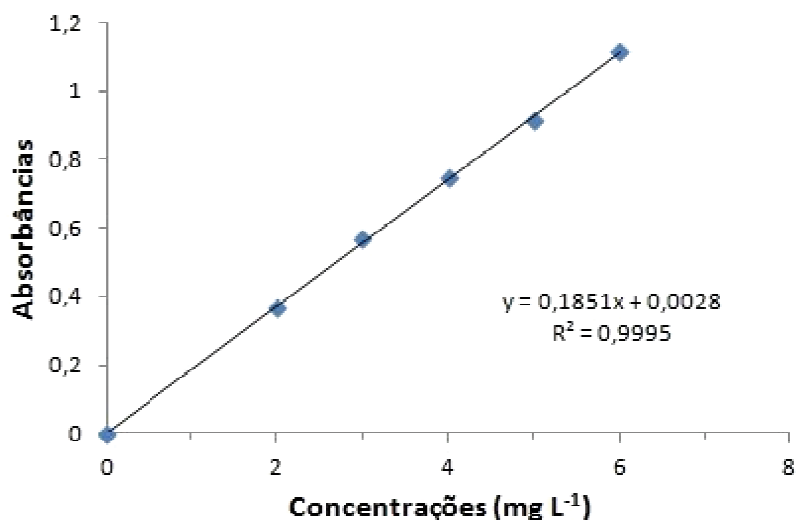


Figura 2 - Curva de calibração para quantificação do corante azul de metileno no comprimento de onda máximo $\lambda = 660$ nm

Fonte: Autoria própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

O aspecto visual do bagaço de malte antes e após o tratamento de lavagem para retiradas das impurezas está apresentado na Figura 3.



Figura 3 – Bagaço de malte (a) antes e (b) após o tratamento.

Fonte: Autoria própria

Percebe-se que houve uma desaglomeração do bagaço de malte após a lavagem e uma maior uniformidade no tamanho das partículas. Além disso, poeira e outras impurezas foram removidas, restando apenas o material de interesse.

Na tabela 2 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas de caracterização do adsorvente.

Tabela 2 – Caracterização físico-química do bagaço de malte

Análise	Resultado obtido
Granulometria	1,18 – 2,36 mm
Densidade aparente	0,48 g mL ⁻¹
Umidade	7,09%

Fonte: A autoria própria

A realização do peneiramento do adsorvente não teve como objetivo estudar o seu desempenho de adsorção em diferentes granulometrias, apenas para caracterização do diâmetro médio da partícula.

A densidade do material é um fator importante a ser analisado, pois substâncias de densidades muito baixas podem flutuar sobre a solução, afetando assim na capacidade de adsorção. Durante os experimentos, notou-se que o bagaço de malte se depositava no fundo do erlenmeyer tão logo entrava em contato com a solução, comportamento favorável à adsorção. A densidade aparente do bagaço de malte obtida neste estudo apresenta um valor bem próximo do citado por Hernández *et al.* (1999), que obteve densidade de 0,45 g mL⁻¹.

O bagaço de malte, após a lavagem do material para retirada de impurezas e secagem em estufa por 12 horas, apresentou uma umidade de 7,09 %.

4.2 Efeito do pH na adsorção do corante pelo BM

A variação do pH da solução de corante foi realizada para investigar a influência deste parâmetro na remoção da cor nos ensaios em batelada. Foram realizadas leituras das absorbâncias do corante azul de metileno em diferentes valores de pH, sendo os espectros são apresentados na Figura 4.

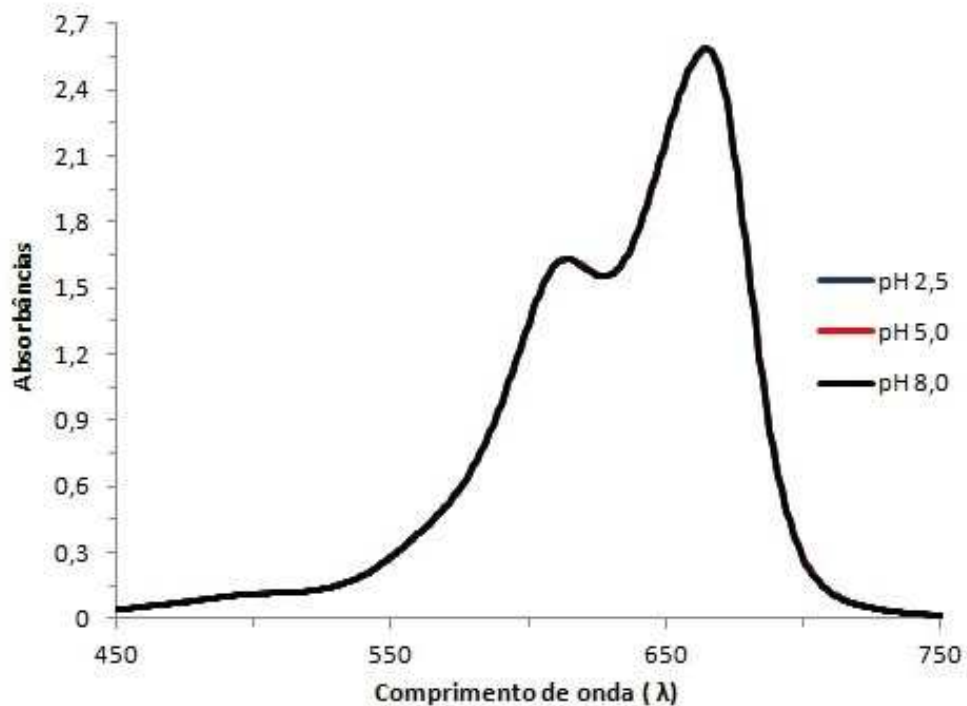


Figura 4 - Espectros de absorção no UV-Vis das soluções de azul de metileno em diferentes valores de pH

Fonte: Autoria própria

Como pode-se observar na figura 4, o pH da solução de azul de metileno não influencia na sua absorção molecular em espectrofotômetro, pois o comportamento do espectro de absorção manteve-se o mesmo para pHs básicos e ácidos. Os valores de absorção máxima para as soluções em diferentes valores de pH também não apresentaram variação, sendo o seu pico em aproximadamente 660 nm.

Os resultados da remoção do corante com o bagaço de malte em função da variação do pH inicial da solução são apresentados na Figura 5.

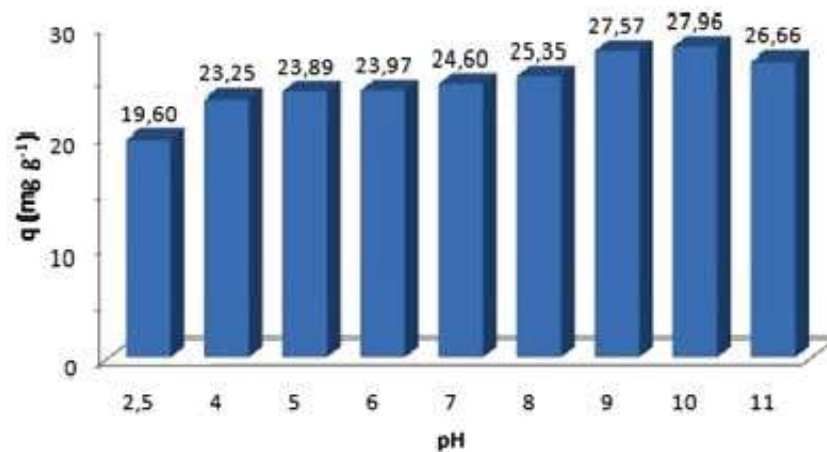


Figura 5 - Efeito do pH inicial da solução na remoção do corante azul de metileno pelo bagaço de malte ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{BM}} \cong 0,5 \text{ g}$, $V = 50,0 \text{ mL}$, $T = \text{ambiente}$, 120 rpm)

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que a quantidade de corante removida teve pouca variação para os valores de pH entre 5 e 8, obtendo-se um valor médio de 24,3 mg de corante por grama de bagaço de malte. As maiores remoções de corante foram obtidas em pH 9 e 10, entretanto, a quantidade de corante adsorvido nesses pHs variou apenas 3,5 mg g⁻¹ em relação ao pH da solução sem ajuste (pH = 5).

De forma geral, pHs básicos favorecem a adsorção de corantes catiônicos. Quando o pH da solução é ácido há uma alta concentração de íons H⁺ livres em solução e estes íons competem com as moléculas do corante, sendo preferencialmente adsorvidos inibindo, assim, a adsorção do corante (HONORATO, *et al.*, 2015).

Heidenmann (2014) estudou a influência do pH na adsorção do corante azul de metileno utilizando caule de mandioca como bioissorvente e observou que pHs maiores que 6,0 apresentaram melhor capacidade de adsorção. Quando o bioissorvente utilizado foi o pó de serragem do gênero *Pinus Sp.*, estudado por Ikeno (2013), a maior taxa de remoção do corante azul de metileno observada foi em pH 7,0.

Estudos semelhantes realizados por Leal (2012), utilizando resíduo de babaçu como adsorvente, indicaram o pH 7,0 como ideal para a remoção do azul de metileno, apresentando também uma alta taxa de remoção do corante em pH 10.

Embora a adsorção do azul de metileno seja favorecida em pHs alcalinos, um ajuste no pH faria necessário um tratamento posterior para neutralização dos descartes gerados, o que tornaria o processo de adsorção mais oneroso, fugindo assim do objetivo da utilização de adsorventes alternativos de baixo custo. Desta forma, optou-se por realizar os estudos de adsorção sem ajuste de pH nas etapas seguintes.

4.2 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O tempo necessário para atingir o equilíbrio é um fator muito importante nos estudos de adsorção. A cinética representa a velocidade de adsorção das moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente. A variação da concentração de corante em função do tempo de contato, em diferentes temperaturas, está apresentada na Figura 6.

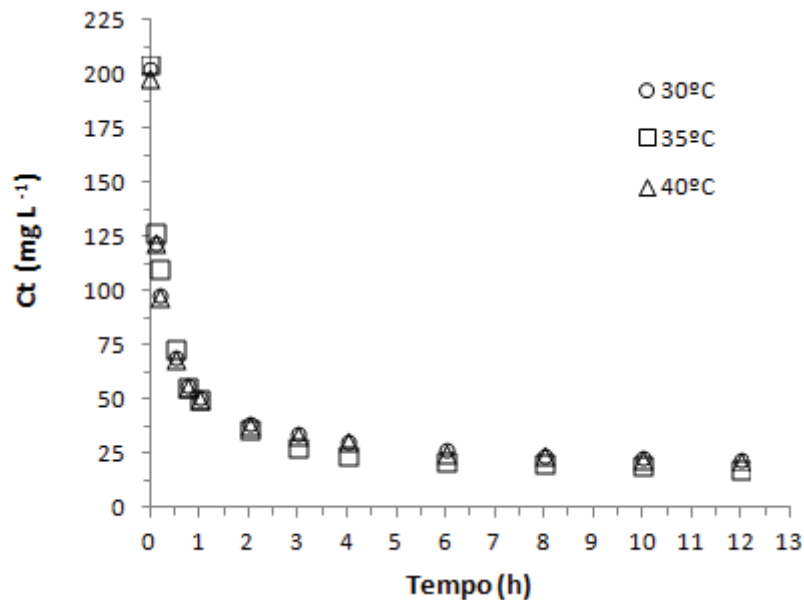


Figura 6. Variação da concentração do corante azul de metileno em função do tempo, nas temperaturas de 30, 35 e 40° ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{BM}} \cong 0,5 \text{ g}$, $V = 50 \text{ mL}$; 120 rpm)

Pode-se observar que a remoção do corante azul de metileno pelo bagaço de malte ocorre de maneira rápida, sendo que na primeira hora de contato a concentração de corante variou de 200 mg L⁻¹ (condição inicial) para aproximadamente 50,0 mg L⁻¹, correspondendo a 75% de remoção, nas três temperaturas estudadas. Essa maior eficiência nos primeiros minutos de contato é devida a maior área superficial disponível onde ocorre a adsorção (CARVALHO, 2014). Após 6 horas de contato o sistema começa a atingir equilíbrio, pois nota-se que as quantidades removidas mantêm-se constantes.

A partir dos dados experimentais foi possível estudar a cinética de adsorção, utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A tabela 3 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos para a biossorção do corante azul de metileno pelo bagaço de malte em diferentes temperaturas.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos cinéticos estudados na adsorção do azul de metileno pelo bagaço de malte em diferentes temperaturas

Modelos	Parâmetros	Temperatura		
		30°C	35°C	40°C
	$q_{eq \text{ exp}}$	19,29 ± 0,12	19,97 ± 0,67	18,87 ± 0,35
Pseudo-primeira ordem	q_{eq}	18,08 ± 0,47	18,94 ± 0,51	17,71 ± 0,46
	k_1	4,5000 ± 0,85	3,4256 ± 0,61	4,2794 ± 0,79
	R^2	0,9749	0,9764	0,9760
Pseudo-segunda ordem	q_{eq}	19,15 ± 0,17	20,05 ± 0,21	18,76 ± 0,16
	k_2	0,3593 ± 0,03	0,2729 ± 0,02	0,3497 ± 0,02
	R^2	0,9975	0,9972	0,9979

Fonte: Aatoria própria

Nota-se que, para as três temperaturas estudadas, o modelo que melhor representou a cinética de biossorção do corante foi o de pseudo-segunda ordem, pois apresentou um coeficiente de determinação superior a 0,9970. Além de os valores de R^2 serem satisfatórios, também houve uma maior proximidade com os valores de q_{eq} obtidos experimentalmente. Na tabela 4 são apresentados os modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados de biossorção de azul de metileno utilizando diferentes biossorventes.

Tabela 4 – Modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados de bioissorção de azul de metileno utilizando diferentes bioissorventes

Bioissorvente	Temperatura (°C)	Modelo cinético	Parâmetros	Referência
Caule de mandioca	25	1	$K_2 = 0,0169$	Heideman 2014
Casca de batata	25	1	$K_2 = 0,6880$	Alfredo 2015
Pó de serragem	30	1	$K_2 = 0,0002$	Ikeno 2013
	40	1	$K_2 = 0,0111$	
	50	1	$K_2 = 0,0211$	
Bagaço de cana de açúcar	nd	1	$K_2 = 0,1002$	Jorge 2015
Talo de algodão	nd	1	$K_2 = 0,0052$	Deng (2011)
Bagaço de malte	30	1	$K_2 = 0,3593$	Presente estudo
	35	1	$K_2 = 0,2729$	
	40	1	$K_2 = 0,3497$	

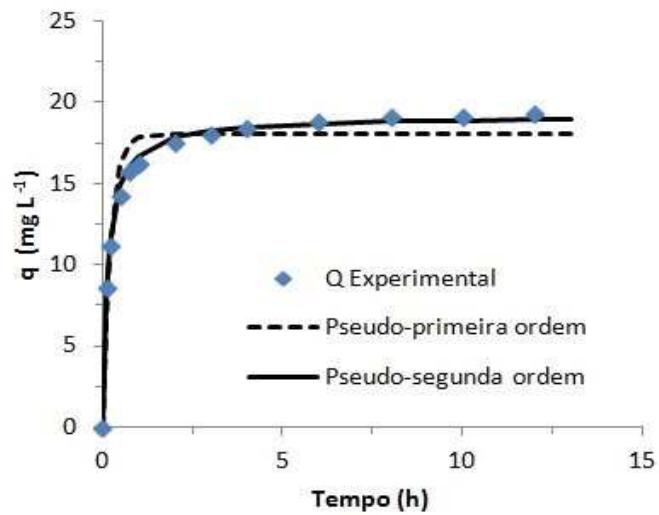
1 = pseudo-segunda ordem

Fonte: Autoria própria

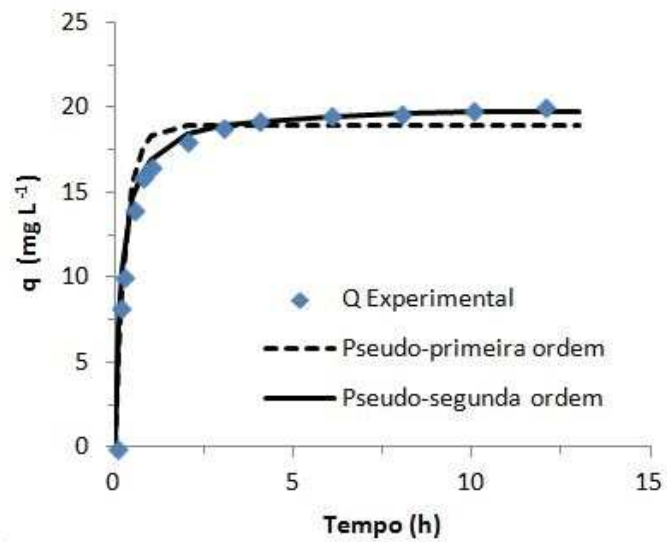
O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que se ajustou melhor aos dados de diversos estudos encontrados na literatura, apresentados na tabela 4.

A partir dos parâmetros estimados para cada modelo, nas diferentes temperaturas, simulou-se os dados experimentais conforme apresentado na Figura 7. Pode-se verificar a boa representatividade dos dados experimentais pelos dois modelos cinéticos estudados, sendo que para o modelo de pseudo-segunda ordem a representatividade foi melhor, nas três temperaturas estudadas, conforme discutido anteriormente.

(a)



(b)



(c)

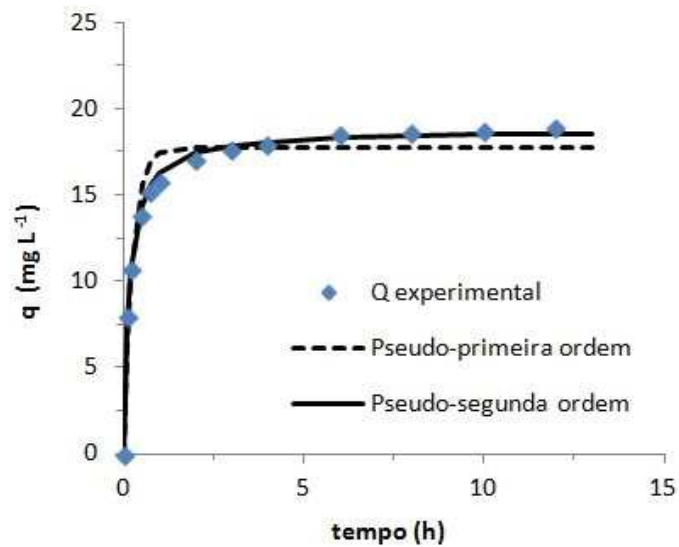


Figura 7: Variação da quantidade adsorvida de corante, por grama de bagaço de malte, em função do tempo nas temperaturas de (a) 30°C , (b) 35°C e (c) 40°C ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{BM}} \cong 0,5 \text{ g}$, $V = 50,0 \text{ mL}$; 120 rpm)

4.3 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram analisadas variando-se a concentração inicial de corante e a massa do bioadsorvente. A figura 8 mostra os aspectos visuais de algumas das amostras, com diferentes concentrações iniciais de azul de metileno e mesma dosagem de bagaço de malte (10 g L^{-1}), após 15 horas de contato.

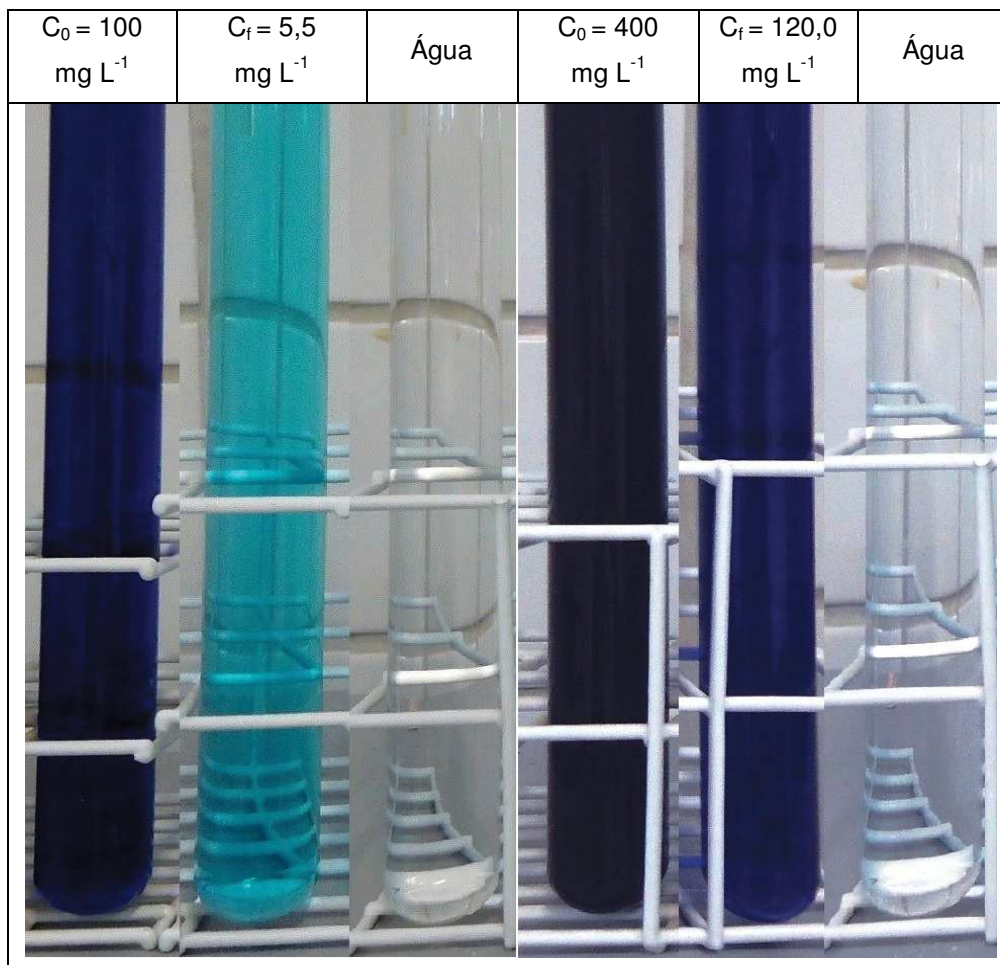


Figura 8: Aspectos visuais do azul de metileno após adsorção com diferentes concentrações iniciais de corante e mesma dosagem de bagaço de malte ($m_{\text{BM}} \cong 0,5 \text{ g}$, $V = 50,0\text{mL}$, $t = 15\text{h}$, $T = 40^\circ\text{C}$)

Os resultados obtidos demonstraram que, quanto maior a concentração inicial do corante, maior sua quantidade adsorvida por grama de adsorvente. Na solução de menor concentração analisada (100 mg L^{-1}), a quantidade de corante adsorvido foi de aproximadamente 10 mg por grama de bagaço de malte, nas três

temperaturas estudadas. Na solução de maior concentração inicial (400 mg L^{-1}), a quantidade de corante adsorvido, por grama de adsorvente, foi de aproximadamente 33 mg, também para as três temperaturas. Já em termos de porcentagem de remoção, a solução de menor concentração inicial de corante foi a que apresentou melhores resultados. A quantidade removida de corante mostrou-se superior a 94%, nas três temperaturas, para a solução de concentração inicial de corante igual a 100 mg L^{-1} , decaindo para aproximadamente 72% para os ensaios realizados com concentração inicial de corante de 400 mg L^{-1} .

Os parâmetros de isotermas de equilíbrio podem fornecer algumas informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais bem como a afinidade do adsorvente (CARDOSO, 2010). As constantes obtidas para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips estão apresentadas na tabela 5. Os valores de R^2 para as isotermas de Freundlich e Sips foram superiores aos obtidos para a isoterma de Langmuir, nas três temperaturas, com resultados acima de 0,99.

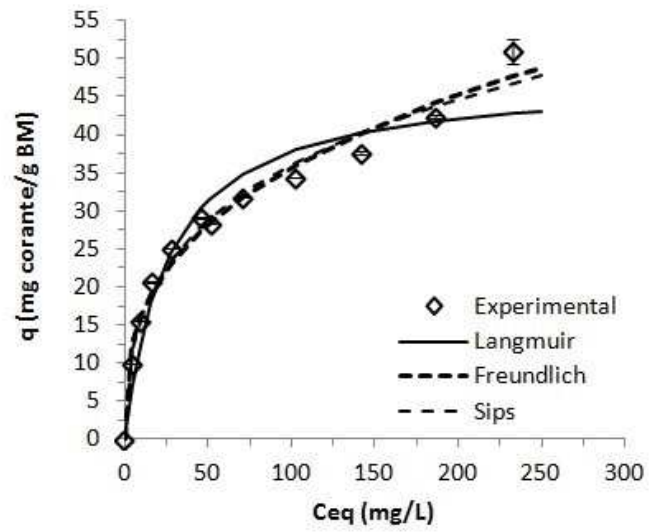
Tabela 5 – Parâmetros dos modelos de isotermas estudados na remoção do azul de metileno pelo bagaço do malte em diferentes temperaturas

Modelos	Parâmetros	Temperatura		
		30°C	35°C	40°C
Isoterma de Langmuir	q_{\max} (mg/g)	$47,77 \pm 3,58$	$43,50 \pm 2,34$	$43,67 \pm 2,54$
	b (L/mg)	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
	R^2	0,9696	0,9792	0,9793
Isoterma de Freundlich	K	$7,40 \pm 0,92$	$7,99 \pm 0,85$	$7,19 \pm 0,72$
	n	$2,93 \pm 0,23$	$3,22 \pm 0,24$	$3,07 \pm 0,20$
	R^2	0,9911	0,9920	0,9943
Isoterma de Sips	q_{\max} (mg/g)	142,66	94,02	101,25
	k	0,05	0,07	0,06
	n	2,33	2,22	2,20
	R^2	0,9910	0,9930	0,9947

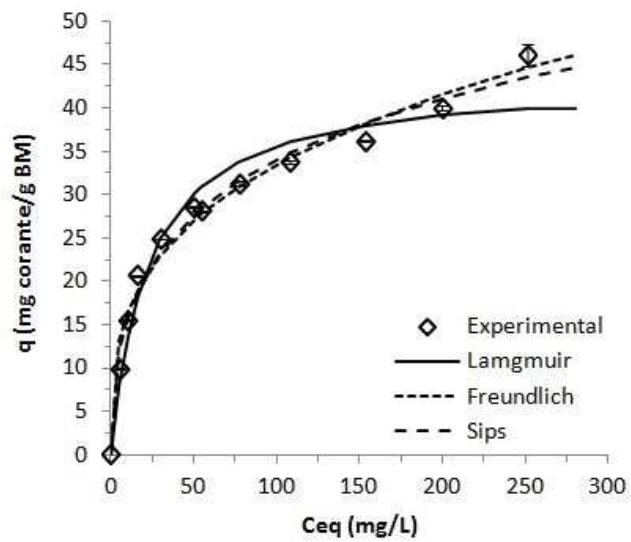
Fonte: Autoria própria

Com os valores experimentais obtidos nos ensaios de adsorção foi possível realizar o ajuste dos pontos aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C. Os resultados estão ilustrados na Figura 9.

(a)



(b)



(c)

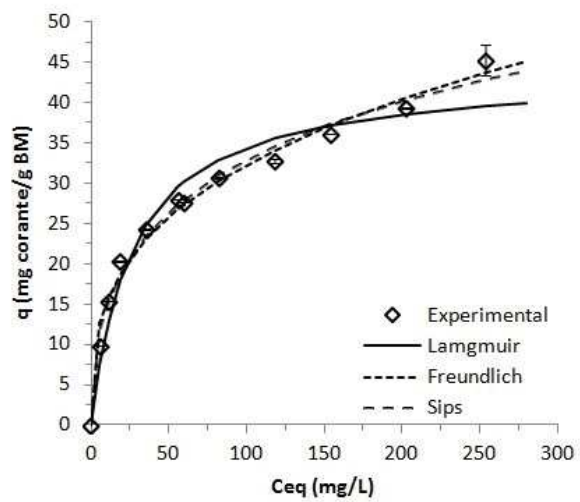


Figura 9. Variação da quantidade removida de corante azul de metileno em função do C_{eq} , nas temperaturas de 30, 35 e 40°C.

Nota-se que os modelos de Freundlich e Sips foram os que tiveram melhor ajuste, pois suas curvas estão bem próximas dos valores experimentais e, ainda, apresentam forma côncava, demonstrando um tipo de isoterma favorável. As isotermas côncavas são ditas favoráveis por extrair quantidades relativamente altas de corante mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato na solução, indicando que o q_e aumenta com o aumento do C_e .

Considerando que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Sips, as capacidades máximas de adsorção foram de 142,66, 94,02, e 101,25 mg g^{-1} para as temperaturas de 30, 35 e 40°C, respectivamente. O modelo de Sips prevê uma adsorção além dos dados experimentais quando os valores de q_e ainda não atingiram um “plateau” constante (OLIVEIRA, 2013), por isso, os valores de $q_{\text{máx}}$ de Sips citados são superiores aos dados de q_e obtidos experimentalmente.

A tabela 6 apresenta a comparação entre a capacidade de adsorção do azul de metileno encontrada neste estudo com as de outros bioadsorventes descritos na literatura.

Tabela 6 - comparação da capacidade de adsorção de alguns bioadsorventes estudados na remoção do corante azul de metileno

Adsorventes	Capacidade de adsorção	Referências
	($q_{\text{máx}}$ mg g^{-1})	
Fibras de <i>Posidonia oceanica</i> <i>in natura</i>	5,56	Ncibi et al., 2007
Bagaço de azeitona	42,3	Banat et al., 2007
Resíduo de maracujá amarelo	44,7	Goodell, 2004
Casca de amendoim	68,03	Gong et al., 2005
Casca de café	90, 1	Rafatullaha et al., 2009
Casca de côco	99,0	Rafatullaha et al., 2009
Folhas de goiaba	295,0	Lima et al., 2008
Casca de Pomelo	344,83	Pavan et al., 2006
Bagaço de malte	142,66	Presente estudo

Fonte: Autoria própria

Como pode-se observar, a capacidade máxima de adsorção varia bastante de um adsorvente para outro, resultado dependente das características de cada adsorvente e das condições de estudo. De forma geral, o bagaço de malte demonstrou ser um material eficiente na remoção do corante azul de metileno, pois sua capacidade de adsorção foi superior a diversos materiais já estudados.

A figura 10 apresenta o aspecto do bagaço de malte antes e após a adsorção do corante azul de metileno.



Figura 10 – Aspectos visuais do bagaço de malte (a) antes e (b) após a adsorção do azul de metileno

Percebe-se que o azul de metileno ficou adsorvido no bagaço de malte, demonstrando sua capacidade na remoção de corantes em efluentes.

5 CONCLUSÕES

Os ensaios de adsorção utilizando o biossorvente bagaço de malte demonstraram resultados favoráveis para a remoção do corante azul de metileno.

Os testes de influência do pH indicaram que pHs básicos são favoráveis na adsorção de corantes catiônicos, como o azul de metileno. No entanto, neste trabalho observou-se que a taxa de remoção do corante variou muito pouco quando em pHs básicos em relação à solução sem ajuste de pH.

Pôde-se observar que a remoção do corante azul de metileno pelo bagaço de malte ocorre de maneira rápida, apresentando resultados próximos a 75% de remoção na primeira hora de contato entre adsorvato e adsorvente. Após 6 horas de contato o sistema atinge o equilíbrio.

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, com um coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,9970, para as três temperaturas estudadas (30, 35 e 40°C). Este resultado é condizente com os encontrados na literatura, em que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste em diversos estudos utilizando adsorventes alternativos.

A capacidade máxima de adsorção do azul de metileno pelo bagaço de malte foi de 142,66, 94,02 e 101,25 mg g⁻¹, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C, respectivamente, para o modelo de Sips, que foi o que apresentou melhor ajuste.

Os resultados obtidos comprovam o potencial de adsorção do azul de metileno pelo biossorvente bagaço de malte. Além disso, o bagaço de malte é um resíduo abundante e de baixo custo, o que o torna uma boa opção para ser utilizado no tratamento de efluentes industriais contendo corantes.

REFERÊNCIAS

ALFREDO, Ana P. C. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo. **Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo**, 2013.

AQUARONE, Eugênio; LIMA, Urgel de Almeida; BORZANI, Walter. **Biociencia**: alimentos e bebidas produzidos por fermentação. 4ª reimpressão. Ed. EDGARD BLÜCHER Ltda. Volume 5. São Paulo-SP, 1983.

AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microp. Mesop. Mater.**, v. 66, p. 189-195, 2003.

Azul de Metileno. **Merk Chemicals**. Disponível em: <http://www.merck-chemicals.com/brazil/azul-de-metileno-c-i-52015/MDA_CHEM-159270/p_ghGb.s1L_mlIAAAEWs.EfVhTI>. Acesso em: 15 Ago 2013.

BANAT, F.; AL-ALSHEH, R.; AL-AHMAD, R.; BNI-KHALID, F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3017-3025.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment-A Review. **Chemical Engineering Journal**, 157, 277-296, 2010.

BOOTH, G.; ZOLLINGER, H.; MCLAREN, K.; SHARPLES, W. G.; WESTWALL, A. *Em ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* 5th ed. **VCH: Weinheim**, 1985.

BONIOLO, M.R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R.A. Uso de cascas de banana na biossorção de íons de urânio. **Instituto de pesquisas energéticas e nucleares – Centro de Química e Meio Ambiente, São Paulo**, 2008.

BRUNO, Mariza. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água. **Dissertação de Mestrado, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo**, 2008.

CALLEGARO, Talia; FLOSS, Márcia I. Utilização de eletrodos de sacrifício de ferro na eletrofloculação do efluente de uma indústria têxtil: avaliação da eficiência do tratamento. **Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2011.**

CARDOSO, Gustavo de B. Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azocorante preto de diresul. **Dissertação (Pós-graduação em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2010.**

CARDOSO, Natali F. Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão *in natura* carbonizada como adsorvente. **Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.**

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólitas sintéticas. **Química Nova**. 33, 2010.

CHAVES, J.A.P.; BEZERRA, Cícero W. B.; SILVA, Hildo A. S.; SANTANA, Sirlene A. A.; VIEIRA, Adriana P.; SOUSA, A. G. Isotermas de adsorção de diferentes corantes têxteis sobre a quitosana. **Dissertação (Pós-graduação em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2008.**

CLARKE, E.A.; STEINLE, D. Health and environmental safety aspects of organic colourants. **Progress Colouration**, v.25, 1995.

CORDEIRO, Luana G. Caracterização e viabilidade econômica do bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos. **Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.**

COSTA, A. D.; MATTOS, E. S.; VIEIRA, A. A.; MATTOS, M. A.; FERREIRA, R. A. D.; SARINHO, V. C.; RAMALHO, H. F. composição química e energia digestível do bagaço de malte em suínos machos nas fase de crescimento e terminação. **Anais da Jornada de Iniciação Científica da UFRRJ, Seropédica, RJ, 2006.**

CRINI, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97 (9), 2006.

DENG, H. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**. v. 172. p. 326-334. 2011.

FABRÍCIO, Tailena M.; BRAGA Marylia A.; GOMES, Thamara R. S.; VASCONCELOS, Ana K. P.; AQUINO, Marisete D.; ARAÚJO, Rinaldo. Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno. **V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação**, 2010.

FERNANDES, Fabiana L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. **Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB**, 2008.

FERRARI, Leila D. F. Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja. **Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá**, 2010.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ _ Azul de Metileno. **Labsynth**. nº 102, 2009.

FORGACS, E., CSERHATI, T. e OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, 2004.

FREITAS, P. A. M. Estudo da adsorção de Di-2-Piridil Cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas amberlite XAD-2 e XAD-7: extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XDA- 7 modificada com DPKSH. 2007. 172 f. **Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos**, 2007.

GILIOLI, A.; HEIDEMANN, H. M.; QUADRI, M. G. N. Estudo da viabilidade do caule de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) na adsorção de corantes. **XX Congresso brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, SC**, 2014.

GONÇALVES, Maraísa; GUERREIRO, Mário C.; BIANCHI, Maria L.; OLIVEIRA, Luiz C. A.; PEREIRA, Elaine I.; DALLAGO, Rogério M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso. **Departamento de Química/DQI – Universidade Federal de Lavras/UFLA, Lavras, MG**, 2007.

GONG, R.; LI, M.; YANG, C.; SUN, Y. CHEN, J. **Removal of cationic dyes from aqueous solution by absorption on peanut hull**, J. Hazard. Mater. B121 247-250, 2005.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. Corantes Têxteis. **Química Nova**, vol. 1, n. 23, 2000.

HEIDENMAN, H. M.; GILIOLI, A.; QUADRI, M. G. N. Estudo da viabilidade do caule da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) na adsorção de corantes. **Congresso brasileiro de engenharia química, Florianópolis, Santa Catarina**, 2014.

HERNÁNDEZ, A. M.; RODRÍGUEZ, J. L.; LÓPEZ, B.; ZERQUERA, O. L. Caracterización química y funcional del afrecho de malta. **Alimentaria**, p. 105–107, 1999.

HONORATO, Andressa C.; MACHADO, Jocasta M.; CELANTE, Gizele; BORGES, Wesley G. P.; DRAGUNSKI, Douglas C.; CAETANO, Josiane. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental – UAEEA/UFCG, Campina Grande, PB**, v.19, 2015.

IKENO, Daniel S. Remoção de azul de metileno por adsorção usando pó de serragem do gênero Pinus sp. **Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná**, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos, SP**, 2015.

LEAL, Paulo V. B.; GREGÓRIO, Airton M.; OTONI, E.; SILVA, Paulo R.; KRAUSER, Maike O.; HOLZBACH, Juliana C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity, Gurupi, Tocantins**, 2012.

LEONAS, Karen K. Textile process wastewater permits: and update and strategies. **American Dyestuff Reporter, The Univ. of Georgia, Athens, GA**, 1994.

LIMA, Adriana; GRACETTO, Augusto; BIONDO, Carlos E. G.; BATISTELA, Vagner; HIOKA, Noboru; SEVERINO, Divinomar; MACHADO, Antônio E. H.; RODRIGUES, Máira R.; OLIVEIRA, Hueder P. M. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação**

Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2007.

KANAUCHI, O., MITSUYAMA, K., ARAKI, Y. Development of a functional germinated barley foodstuff from brewers' spent grain for the treatment of ulcerative colitis. **Journal of the American Society of Brewing Chemists** 59, 59–62. 2001.

LONGHINOTTI; FURLAN, L; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo sobre o biopolímero quitina. **Química Nova**, v.19, p.221-223. 1996.

MATTOS, Camila. Desenvolvimento de um pão fonte de fibras a partir do bagaço de malte. **Instituto de Ciência e Tecnologia em Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.**

MCMULLAN, G., MEEHAN, C., CONNELLY, A., KIRBY, N., ROBINSON, T., NIGAM, P., BANAT, I. M., MARCHANT, R. e SMYTH, W. E. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2001.

MERCK CHEMICALS, Molécula do Azul de Metileno. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Azul-de-metileno-%28C.I.-52015%29,MDA_CHEM-159270>. Acesso em: 06 Jul. 2013.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G. ROBERTO, I. C. Brewer's spent grain: generation, characteristics and potencial applications. **Journal of Cereal Science, Lorena, São Paulo, 2006.**

MUSSATTO, S.I., ROBERTO, I.C. Acid hydrolysis and fermentation of brewers' spent grain to produce xylitol. **Journal of the Science of Food and Agriculture (in press)**, 2005.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica*. **US National Library of Medicine**, 2007.

OLIVEIRA, Janaina L. Fotodegradação de Corantes Têxteis e Aplicação da Quitosana como Tratamento Terciário destes Efluentes. **Dissertação – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.**

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. Universidade Federal do Mato Grosso, **Revista Cerâmica**, v.59, São Paulo, 2013.

PAVAN, F. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L.; MAZZOCATO, A. C. **Methylene blue biosorption from aqueous solution by yellow passion fruit waste**, J. Hazard. Mater. 150 (2008) 703-712.

PERUZZO, Lucile C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. **Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.**

PIMENTEL, Maria F.; NETO, Benício B. de.; Calibração: Uma revisão para químicos analíticos. **Quim. Nova**, Vol. 19, No. 3, 268-277, 1996.

PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, V. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. 276-286, 2008

RAFATULLAHA Mohd; SULAIMANA Othman; HASHIMA Rokiah; AHMADB Anees. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**. p. 70 – 77, 2009.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour. Technol.**, 2001.

ROYER, Betina. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *araucaria angustifolia* como biossorvente. **Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.**

SANTOS, Danilo M. Aproveitamento do bagaço de malte na produção de polpa celulósica e carboximetilcelulose. **Dissertação (Pós- Graduação em Ciências Moleculares), Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2014.**

SANTOS, D.O.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; OLIVEIRA FILHO, J.R.; SILVA, H.A.S.; MOUCHREK FILHO. Remoção de corantes têxteis por mesocarpo de coco verde. **Mens Agitat** 3, p. 9-16, 2008.

SANTOS, Sílvia C. R. dos. Adsorção de corantes têxteis em materiais naturais e residuais de matriz inorgânica. **Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia/ FEUP, Universidade do Porto, Porto, 2009.**

SILVA, Niléia C. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. **Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais), Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.**

SIVARAJ, R.; Namasivayam, C.; KADIRLEVU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v.21, p.105-110, 2001.

SOUZA, C. R. L., ZAMORA, P. P. Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio. **Química Nova**, 28 (2), 2004.

TWARDOKUS, Rolf G. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.**

VASQUES, Andressa R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2008.**

VIEIRA, Antonio A.; BRAZ, Jamil M. Bagaço de cevada na alimentação animal. **Revista Verde (Mossoró – RN)**, v. 7, n. 3, jul-set, 2012.

VIEIRA, Adriana P.; SANTANA Sirlane A. A.; BEZERRA, Cícero W. B.; SILVA, Hildo A. S.; CHAVES, José A. P.; MELO, Júlio C. P.; FILHO, Edson C. da Silva; AIROLDI, Claudio. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

YETH, R. Y. L.; THOMAS, A. (1995), Color difference measurement and color removal from dye wastewaters using different adsorbents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 63 55-59.

