

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CÂMPUS TOLEDO**

**DAMARIS FIDELIS FURTADO**

**BIOSSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL AZUL MARINHO DIRETO 251  
UTILIZANDO BAGAÇO DE MALTE: CINÉTICA, EQUILÍBRIO E  
DESSORÇÃO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E  
BIOTECNOLÓGICOS  
PPGQB**

**TOLEDO  
2018**

**DAMARIS FIDELIS FURTADO**

**BIOSSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL AZUL MARINHO DIRETO 251  
UTILIZANDO BAGAÇO DE MALTE: CINÉTICA, EQUILÍBRIO E  
DESSORÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos, do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos – PPGQB, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de Concentração: Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Da Cunha Gonçalves

**TOLEDO  
2018**

F992b Furtado, Damaris Fidelis.

Biossorção de corante têxtil azul marinho direto 251 utilizando bagaço de malte: cinética, equilíbrio e dessorção / Damaris Fidelis Furtado. - 2018. 70 f.: il. color., 30 cm.

Orientador : Prof Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves.

Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Biotecnológicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos. Toledo, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Corantes e tingimento. 2. Adsorção. 3. Indústria têxtil. 4. Resíduos industriais. 5. Malte. 6. Cinética química. 7. Processos Químicos e Biotecnológicos - Dissertações I. Golçalves, Gilberto da Cunha, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

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

***DAMARIS FIDELIS FURTADO***

**BIOSSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL AZUL MARINHO DIRETO 251  
UTILIZANDO BAGAÇO DE MALTE: CINÉTICA, EQUILÍBRIO E  
DESSORÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção de grau de Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, *Campus* Toledo, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

---

Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves

---

Prof. Dr. Clayton Antunes Martin

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Marcia Teresinha Veit

Toledo, 30 de Novembro de 2018

(O Termo de Aprovação original com as assinaturas encontra-se disponível na secretaria do PPGQB)

Dedico este trabalho ao nosso autor:  
Deus.

## **AGRADECIMENTOS**

Meus sinceros e eternos agradecimentos se destinam primeiramente a Deus, pois creio que ele operou em mim tanto o querer quanto o efetuar, em cada instante deste trabalho.

Mais uma etapa na minha vida que consigo alcançar graças ao apoio, carinho e paciência de todos os meus amigos e familiares. Em especial agradeço imensamente aos meus pais Sebastião e Loides, pelo amor incondicional e apoio em todos os momentos da minha vida. Aos meus filhos Bruno e Felipe, pelo amor e compreensão.

Ao meu esposo Valdinei Furtado, pelo auxílio, paciência e compreensão manifestados em muitos momentos durante todo o curso, incentivando meu crescimento pessoal e profissional. Por acreditar em mim quando eu já não acreditava mais, por entender minhas ausências, pelos cuidados, pela dedicação, pelo amor. Sem você eu não teria conseguido.

Ao orientador Prof. Doutor Gilberto da Cunha Gonçalves pela oportunidade que me concedeu, por todas as ideias e sugestões concedidas, por estar sempre disponível e pronto a dividir seus conhecimentos, tendo participação ativa e fundamental na execução deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos, meu agradecimento por promover o contato com a pesquisa científica, expandindo meu olhar e instigando a curiosidade e o senso crítico que nos leva a atingir novos horizontes. À UTFPR pelos materiais e instalações concedidas.

Aos meus colegas e amigos, principalmente a Elaine, que sempre me auxiliou e me incentivou a continuar nessa caminhada.

## RESUMO

No presente trabalho foi estudada a utilização do bagaço de malte (BM), resíduo proveniente da indústria cervejeira, como biosorvente na adsorção de corante têxtil (Azul Marinho Direto 251). O BM foi submetido a sucessivas lavagens, secado a 105 °C e separado em granulometria superior a 600 µm, sendo denominado de BM<sub>LS</sub>. O biosorvente foi caracterizado de acordo com suas propriedades físico-químicas, pH<sub>pcz</sub> e grupos funcionais por espectroscopia infravermelho. Foram realizados experimentos de adsorção e dessorção do corante no BM<sub>LS</sub> em sistema batelada. Na adsorção, foram estudadas a influência do pH da solução na remoção do corante, a cinética e a isoterma de adsorção em diferentes temperaturas (20, 30 e 40 °C). O melhor valor de pH para a adsorção do corante pelo BM<sub>LS</sub> foi de 5,3. No estudo cinético o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. O modelo de Freundlich foi o que melhor representou os dados experimentais, apresentando um valor de quantidade máxima adsorvida de 13,10, 18,36 e 16,52 mg g<sup>-1</sup>, nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C, respectivamente. Na dessorção, foram estudadas a utilização de diferentes soluções eluente, a cinética e a isoterma de dessorção na temperatura de 30 °C. A solução NaOH 0,005 mol L<sup>-1</sup> apresentou melhor dessorção do BM<sub>LS</sub>, com remoção de 75,44 %. A cinética de dessorção foi representada pelo modelo de pseudo-primeira ordem. A isoterma de dessorção mostrou não ser afetada pela concentração da solução a partir de 26,85 mg g<sup>-1</sup>. Ciclos de adsorção/dessorção foram realizados para verificar a capacidade de reutilização do BM<sub>LS</sub> na adsorção do corante. Observou-se que a adsorção e dessorção diminui no decorrer dos ciclos indicando uma forte ligação entre o corante e a superfície do BM<sub>LS</sub>. Desta forma, o BM<sub>LS</sub> se apresentou como uma boa alternativa para ser utilizado como biosorvente na remoção do corante, podendo ser utilizado no tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-Chave: Adsorção, Bagaço de Malte, Corante Direto, Dessorção.

## ABSTRAT

In the present work, the use of malt bagasse (BM), a residue from the brewing industry, was studied as a biosorbent in the adsorption of textile dye (Azul Marinho Directo 251). The BM was subjected to successive washes, drying at 105 °C and separated in granulometry higher than 600 µm, being denominated BM<sub>LS</sub>. The biosorbent was characterized according to its physical-chemical properties, pH<sub>pcz</sub> and functional groups by infrared spectroscopy. Dye adsorption and desorption experiments were performed in the BM<sub>LS</sub> in a batch system. In the adsorption, the influence of the pH of the solution on the dye removal, the kinetics and the adsorption isotherm at different temperatures (20, 30 and 40 °C) were studied. The best pH value for the adsorption of the dye by BM<sub>LS</sub> was 5.3. In the kinetic study, the model that best represented the experimental data was pseudo-second order. The Freundlich model was the one that best represented the experimental data, presenting a maximum adsorbed quantity value of 13.10, 18.36 and 16.52 mg g<sup>-1</sup>, at temperatures of 20, 30 and 40 °C, respectively. In the desorption, the use of different eluent solutions, the kinetics and the desorption isotherm at the temperature of 30 °C were studied. The NaOH solution 0.005 mol L<sup>-1</sup> showed better desorption of the BM<sub>LS</sub>, with removal of 75.44 %. Desorption kinetics was represented by the pseudo-first-order model. The desorption isotherm showed to be unaffected by the concentration of the solution from 26.85 mg g<sup>-1</sup>. Adsorption/desorption cycles were performed to verify the reusability of the BM<sub>LS</sub> in the adsorption of the dye. Adsorption and desorption have been observed to decrease over the cycles indicating a strong bond between the dye and the surface of the BM<sub>LS</sub>. In this way, the BM<sub>LS</sub> presented as a good alternative to be used as a biosorbent in the removal of the dye, and it can be used in the treatment of textile effluents.

Keywords: Adsorption, Malt Bagasse, Direct Dye, Desorption.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de isotermas de adsorção .....	22
Figura 2 - (a) Grão de Cevada e (b) Estrutura do grão de cevada.....	25
Figura 3 – Representação esquemática do processo de obtenção do bagaço de malte a partir da cevada.....	26
Figura 4 – Cesta fabricada para os ciclos de adsorção/dessorção do corante. ....	38
Figura 5 – Resultados experimentais da obtenção do $pH_{PCZ}$ do BM ( $t = 24$ h, $T=30$ °C, 150 rpm).....	40
Figura 6 – Espectro de Infravermelho do corante DBI 251, $BM_{LS}$ e do $BM_I$ . ....	41
Figura 7 - Diluições do Corante Azul Indosol, em diferentes concentrações para a elaboração da curva analítica: (a) $10\text{ mg L}^{-1}$ , (b) $20\text{ mg L}^{-1}$ , (c) $30\text{ mg L}^{-1}$ , (d) $40\text{ mg L}^{-1}$ e (e) $50\text{ mg L}^{-1}$ .....	43
Figura 8 - Determinação da metodologia analítica do corante DB251: (a) Espectro de Absorção Molecular, (b) Curva Analítica ( $\lambda$ 585 nm, em diferentes concentrações). ....	44
Figura 9 - Influência do pH inicial da solução do corante DB251 na capacidade de adsorção do $BM_{LS}$ . ( $C_0= 150\text{ mg/L}$ ; $t = 24\text{h}$ , $T = 30$ °C, $m= 0,5\text{ g}$ e 150 rpm).....	45
Figura 10 – Variação de concentração do corante DB251 em função do tempo de contato com a $BM_{LS}$ em diferentes temperaturas, ( $C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$ , $m = 0,50\text{ g}$ , $V = 50\text{ mL}$ , pH 5,3 e 150 rpm).....	46
Figura 11 – Dados experimentais e ajustados pelos diferentes modelos cinéticos para a remoção do corante DB 251 pelo $BM_{LS}$ em função do tempo nas temperaturas de a) $20$ °C b) $30$ °C c) $40$ °C ( $C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$ , $m_{BMLS} = 0,50\text{ g}$ , $V = 50\text{ mL}$ , 150 rpm e pH 5,3) .....	48
Figura 12 - Aspectos visuais do bagaço de malte (a) e (b) $BM_{LS}$ e (c) e (d) $BM_I$ .....	52
Figura 13 - Eficiência de dessorção com solução do eluente NaOH $0,005\text{ mol L}^{-1}$ , pelo $BM_I$ , em função do tempo na temperatura de $30$ °C ( $m_{BBI} = 0,50\text{ g}$ , $V = 50\text{ mL}$ e 150 rpm).....	55
Figura 14 - Quantidade retida de corante DB251 no $BM_I$ em solução eluente de NaOH $0,005\text{ mol L}^{-1}$ , em função do tempo na temperatura de $30$ °C ( $BM_I = 0,50\text{ g}$ , $V = 50\text{ mL}$ e 150 rpm) .....	56
Figura 15 - Isoterma de dessorção do $BM_I$ em solução eluente de NaOH $0,005\text{ mol L}^{-1}$ , na temperatura a $30$ °C ( $BM_I = 0,50\text{ g}$ , $V = 50\text{ mL}$ e 150 rpm) .....	57

*Figura 16 – Eficiência (%) de remoção do corante DB 251 no  $BM_{LS}$  nos ciclos de adsorção/dessorção. ....58*

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Ranking de Produtores de Cerveja no ano de 2017.....	24
Tabela 2 - Estudos publicados do biosorvente BM na Adsorção de corantes e metais .....	28
Tabela 3 - Estudos de dessorção de corantes têxteis adsorvidos em diferentes adsorventes.....	30
Tabela 4 - Características do Corante Têxtil empregado nos testes de adsorção ....	32
Tabela 5 - Caracterização físico-química do $BM_{LS}$ .....	39
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos estimados pelos modelos para a adsorção do corante DB 251 na biomassa de BM ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $m = 0,50 \text{ g}$ , $V = 50 \text{ mL}$ , 150 rpm, $\text{pH} = 5,3$ ) .....	47
Tabela 7 - Parâmetros estimados a partir dos modelos de isotermas para a adsorção do corante DB251 em biomassa de $BM_{LS}$ . ( $m = 0,50 \text{ g}$ , $V = 50 \text{ mL}$ , 150 rpm e $\text{pH} =$ 5,3).....	50
Tabela 8 – Parâmetros utilizados na impregnação do $BMI$ s com corante DB251 (tempo de contato 24h, $\text{pH} 5,3$ , $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 150 rpm).....	52
Tabela 9 - Eficiência (%) da dessorção do corante DB251 utilizando soluções básicas e de sal de diferentes concentrações (tempo de contato 24h, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 150 rpm).....	54
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos estimados pelos modelos para a dessorção do corante DB251 na biomassa de $BM_I$ em Solução $\text{NaOH } 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ( $m = 0,50 \text{ g}$ , $V =$ 50 mL e 150 rpm) .....	55

## LISTA DE ABREVIACOES

BM = Bagaço de Malte

BM<sub>LS</sub> = Bagaço de Malte lavado e seco

BM<sub>I</sub> = Bagaço de Malte Impregnado

DB 251 = Azul Direto 251

CaCl<sub>2</sub> = Cloreto de Ccio

FDA = Fibra Detergente cido

FDN = Fibra Detergente Neutro

HCl = cido Clorídrico

NaCl = Cloreto de Sódio

NaOH = Hidróxido de Sódio

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = Carbonato de Sódio

NH<sub>4</sub>Cl = Cloreto de Amnio

PCZ = Ponto de Carga Zero

P-PO = Pseudo-Primeira Ordem

P-SO = Pseudo-Segunda Ordem

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS .....	16
2.1 Objetivo Geral .....	16
2.2 Objetivos Específicos .....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
3.1 Corantes.....	17
3.2 Indústria Têxtil .....	18
3.3 Adsorção .....	19
3.3.1 Cinética de Adsorção .....	20
3.3.2 Isotermas de Adsorção .....	21
3.4 A Indústria Cervejeira e o Bagaço de Malte .....	23
3.5 Aplicações de BM como Adsorvente.....	27
3.6 Dessorção .....	29
4.1 Materiais.....	31
4.2 Ensaio de Adsorção .....	33
4.2.1 Influência do pH na Remoção de Corante .....	33
4.2.2 Estudo Cinético .....	33
4.2.3 Isotermas de Adsorção .....	34
4.3 Ensaio de Dessorção.....	35
4.3.1 Saturação do Material Adsorvente para Dessorção .....	35
4.3.2 Determinação do agente eluente .....	35
4.3.3 Cinética de dessorção do corante.....	36
4.3.4 Isoterma de dessorção do corante.....	37
4.3.5 Ciclos de Adsorção e Dessorção .....	37
5.1 Caracterização do Bagaço de Malte e do Corante.....	39
5.2 Ensaio de Adsorção .....	45

5.2.1	Influência do pH da Solução na Remoção do Corante.....	45
5.2.2	Estudo Cinético .....	46
5.2.3	Isotermas de Adsorção .....	49
5.3	Ensaio de Dessorção.....	52
5.3.1	Saturação do Material Adsorvente para Dessorção .....	52
5.3.2	Determinação do Agente Eluente .....	53
5.3.3	Cinética de Dessorção do Corante.....	55
5.3.4	Isoterma de Dessorção do Corante.....	57
5.3.5	Ciclos de Adsorção/Dessorção .....	58
6.	CONCLUSÃO.....	60
7.	REFERÊNCIAS.....	61

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação das águas, solos e ar, é um dos problemas mais sérios enfrentados pela sociedade. Nesse sentido, o agravamento dos problemas ambientais em virtude do aumento da atividade industrial tem despertado na sociedade a demanda de novas tecnologias para lidar com os resíduos gerados.

A indústria têxtil colabora com o aumento da poluição. Suas atividades decorrentes dos processos de tingimento geram problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes dos subprodutos gerados na indústria. Os efluentes dessas indústrias, quando não tratados adequadamente, são capazes de atingir reservatórios e estações de água, sendo essa a preocupação ecológica mais emergente (IMMICH *et al.*, 2009). De acordo com FIGUEIREDO *et al.* (2000), uma vez lançados os efluentes, alguns corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos e comprometer as atividades de fotossíntese devido à redução da penetração da luz. Esses efluentes são responsáveis por graves acidentes ecológicos, por suas concentrações elevadas de produtos químicos potencialmente tóxicos (ALPENDURADA, 2002).

Em decorrência dessa problemática, métodos para a remoção de cor de efluentes industriais têm recebido uma atenção muito grande nos últimos anos. Algumas técnicas disponíveis na literatura para a descoloração das águas residuais envolvem principalmente processos de precipitação, degradação química e eletroquímica, biodegradação e adsorção (GUARANTINI e ZANONI, 2000; SOUZA *et al.* 2006). Dentre estes, SANTOS *et al.* (2008) destaca a técnica de adsorção que vem ganhando atenção, por se tratar de um método eficiente, econômico, e de fácil manuseio.

De acordo com FIGUEIREDO *et al.* (2000), para que um processo de adsorção seja eficiente temos que levar em conta a escolha do adsorvente, que deve ser altamente seletivo. O adsorvente mais comumente empregado para o processo de adsorção é o carvão ativado. No entanto, devido à sua produção ser complexa e cara buscam-se adsorventes alternativos.

Nesse sentido, os biossorventes aparecem como alternativa na remoção de corantes dos efluentes da indústria têxtil, uma vez que apresentam como principais

características a disponibilidade em grandes quantidades e a baixo custo quando comparando com técnicas usuais.

De acordo com KIRIN (2017), o Brasil é o terceiro no ranking mundial de produção de cerveja, o qual produziu 14 milhões de quilolitros de cerveja em 2017, sendo superado apenas pela China e Estados Unidos.

O Bagaço de Malte (BM), um subproduto do processo de produção da cerveja, tem demonstrado ser um promissor biossorvente de baixo custo, com utilização em ração para animais (REINOLD, 1997), em processos biotecnológicos como substrato para cultivo de microrganismos ou para a produção de enzimas (WANG, 2005), suporte para a imobilização das leveduras no processo de produção de cerveja (BRÁNYIK *et al.*, 2004 e DRAGONE *et al.*, 2007) e na adsorção de diversos corantes (JAIKUMAR *et al.*, 2009; CONTRERAS *et al.*, 2012; FONTANA *et al.*, 2016).

Os corantes diretos são caracterizados por serem solúveis em água e capazes de colorir fibras de celulose por ligações de Van der Waals (GUARATINI e ZANONI, 2000). Pesquisas relacionadas a corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes, desse modo se faz necessário o estudo de adsorventes com capacidade de adsorção desses corantes nos efluentes têxteis.

No entanto, os adsorventes têm uma capacidade finita para adsorver as moléculas, tornando necessário regenerar o adsorvente ou eliminá-lo. Dessa forma, a dessorção do corante é importante para o melhor descarte da biomassa, evitando contaminações ambientais (THOMAS *et al.*, 1998).

Uma solução para o problema ambiental gerado pelo descarte do excesso de bagaço de malte consiste na aplicação deste resíduo em processos de adsorção de corantes têxteis em efluentes contaminados.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar a utilização do Bagaço de Malte, um subproduto da indústria cervejeira, como bioissorvente de baixo custo na remoção do corante têxtil, pertencente a classe direto.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Preparar e caracterizar o bioissorvente bagaço de malte;
- ✓ Avaliar a influência do pH na remoção do corante de soluções aquosas;
- ✓ Avaliar a cinética de adsorção do corante em diferentes temperaturas;
- ✓ Obter as isotermas de adsorção do corante;
- ✓ Avaliar a adequação dos diferentes modelos cinéticos e de isotermas aos dados experimentais;
- ✓ Estudar a dessorção do corante adsorvido no bagaço de malte;
- ✓ Estudar ciclos de adsorção/dessorção;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Corantes

Corantes são substâncias que possuem a habilidade de absorver a luz visível e, dessa forma, atribuir cor a diversos materiais. Eles podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo modo que se fixam aos tecidos (ABRAHANT, 1977; GUARATINI e ZANONI, 2000; ALCÂNTARA, 1996).

Os corantes estão sendo produzidos e empregados em muitas indústrias do mundo, incluindo têxtil, plástico, papel, etc. (CRINI, 2006). As principais classes de corantes são azos, reativos, diretos e ácidos.

Os Corantes azos são compostos coloridos, insolúveis em água, sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento (CERQUEIRA *et al.*, 2009). A maioria dos corantes utilizados nas indústrias têxteis pertence ao grupo azo, que se caracteriza pelo grupo  $-N=N-$ , ligado a sistemas aromáticos, incluindo os principais tipos de corantes reativos (CASTANHO *et al.*, 2006; CERQUEIRA *et al.*, 2009). Segundo CASTANHO *et al.*, (2006), essa é a classe de corantes mais importante utilizada nos processos de tingimento, podendo ser empregada em fibra celulósica, em seda ou lã.

Corantes reativos são utilizados principalmente em fibras celulósicas. Possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras da celulose e também com grupos aminos das poliamidas. Existe uma grande variedade de corantes reativos, entretanto aqueles que possuem como grupos cromóforos às funções azo e antraquinona e como grupos reativos clorotriazina e sulfatoetilsulfonila são os principais representantes. Nesta classe de corantes, a interação com a fibra é feita por meio de uma ligação covalente em que o grupo nucleofílico do corante é substituído pelo grupo hidroxila da celulose (SOUZA, 2006). Esse grupo de corantes apresenta como característica alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera por meio de ligações de maior intensidade (CERQUEIRA *et al.*, 2009).

Os corantes diretos caracterizam-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) por meio de interações de Van der

Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou pela dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Essa classe de corantes é constituída, principalmente, por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc). A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e, conseqüentemente, diminuição do conteúdo do corante no efluente gerado (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado em solução contendo cloreto, acetato e hidrogenossulfato liga-se à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não-protonada. São corantes solúveis em água, com grande importância em fibras proteicas e poliamida sintética (GUARATINI e ZANONI, 2000).

### **3.2 Indústria Têxtil**

A indústria têxtil está presente em todos os países por conta de uma necessidade humana de vestuário e usos utilitários variados. Constitui uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial no Brasil. É caracterizada por uma grande diversidade de tecnologias e processos de fabricação, utilizando diversas matérias-primas, fibras de origem animal e vegetal, fibras sintéticas, corantes, pigmentos e produtos químicos e um elevado consumo de água. A água de descarte oriunda dos processos químico-têxteis tem sido motivo de grande preocupação nas últimas décadas (NAGEL-HASSEMER *et al.*, 2012).

De acordo com SOUZA *et al.* (2010) a oxidação, ultrafiltração, osmose inversa, adsorção por carvão ativado, são processos utilizados a fim de obter resultados eficientes principalmente no que se refere à remoção da cor de efluentes.

Grande parte dos corantes são compostos tóxicos e cancerígenos. São estáveis no meio receptor, o que representa uma séria ameaça à saúde humana e ambiental (CRINI e BRADOT, 2008). Portanto, para resguardar os seres humanos e o ambiente receptor de contaminação, os corantes devem ser eliminados dos efluentes antes de serem dispostos no ambiente.

### 3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996).

A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com superfícies porosas (RUTHVEN, 1984).

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como: Ligações de Hidrogênio - Interações Dipolo-Dipolo e Forças de London ou Van der Waals. Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (MASEL, 1996).

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisisorção e a adsorção química ou quimisorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer concomitantemente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978).

Se houver interação entre a substância na fase líquida e a superfície do adsorvente de forma química, por processo de ligação iônica ou covalente, denomina-se adsorção química e o processo para reverter o fenômeno necessita de alta energia. Porém, se a substância permanece na superfície, mas não reage (através de atrações de Van der Waals), origina-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixo valor de energia de adsorção (ZOLLINGER, 1991; MCKAY, 1996).

### 3.3.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do adsorvato pelo adsorvente fornecendo informações importantes sobre a eficácia do processo.

Alguns modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever os dados experimentais do processo de adsorção, dentre os usuais temos os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (GUPTA e JABRIAL, 2006).

A equação cinética de Lagergren foi a primeira a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO e MCKAY, 2004), também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem, representada na equação 1.

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

Sendo  $k_1$  a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  e  $q_t$  representam a quantidade adsorvida de corante ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no instante de tempo  $t$ , respectivamente.

Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente (AKSU, 2001).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e informa o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, e é representada na equação 2.

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

Sendo  $k_2$  a constante da taxa de adsorção de pseudo – segunda ordem ( $\text{min. g mg}^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q(t)$  a quantidade adsorvida no instante  $t$ .

Os modelos de pseudo-primeiro e pseudo-segundo ordem assumem que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeiro ordem, ou é o

quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo-segundo ordem (HO e MCKAY, 2004).

Outro modelo também utilizado para cinética de adsorção é o modelo de Elovich, e pode ser representado pela equação 3:

$$q(t) = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (3)$$

Em que os parâmetros  $a$  e  $b$  são a taxa de sorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e a constante de dessorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ), respectivamente.

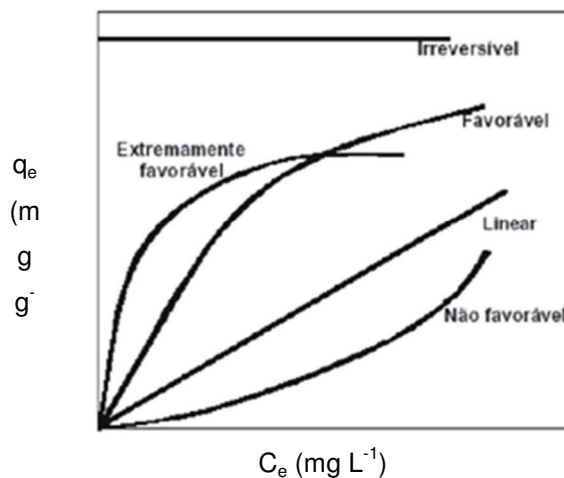
### 3.3.2 Isotermas de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. A isoterma de adsorção é uma expressão matemática que relaciona a quantidade de adsorvato removido da fase líquida por unidade de massa do adsorvente em uma determinada temperatura. A partir da isoterma obtém-se uma interpretação molecular do processo e, com os parâmetros obtidos a partir dessa análise é possível comparar o comportamento de adsorção de outros adsorvatos e prever a adsorção em outros sistemas (OSCIK e COOPER 1982; LETTERMAN, 1999).

Algumas formas mais comuns de isotermas de adsorção estão apresentadas na Figura 1, em que a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$ ) é dada em  $\text{mg L}^{-1}$  e a quantidade de material retido ( $q_e$ ) é apresentada em  $\text{mg g}^{-1}$ .

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. A isoterma linear nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma irreversível nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Na isoterma desfavorável a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2009).

Figura 1 - Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: MCCABE *et al.* (2001)

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

O modelo de 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 (LANGMUIR, 1918). A equação 4 representa o modelo da isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (4)$$

Onde  $C_{eq}$  é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $b$  é a constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ), e  $Q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg g}^{-1}$ ), assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente (LANGMUIR, 1918; CRINI e BADOT, 2008).

Outro modelo de isoterma frequentemente aplicada é o 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 (MASSARANI, 1997). O modelo de isoterma de Freundlich é apresentado na equação 5.

$$q = k C_{eq}^{(1/n)} \quad (5)$$

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) (MASSARANI, 1997).

O modelo de Sips é a combinação de isothermas do tipo Langmuir e Freundlich, e está representado na equação 6.

$$q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x} b C_{eq}^{(1/n)}}{1 + b C_{eq}^{(1/n)}} \quad (6)$$

na qual  $b$  é a constante de Sips relacionada com a constante de afinidade ( $\text{mg L}^{-1}$ )<sup>1/n</sup>,  $Q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção para Sips ( $\text{mg g}^{-1}$ ) 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 (CRINI e BADOT, 2008).

As isothermas 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 isothermas 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).

### 3.4 A Indústria Cervejeira e o Bagaço de Malte

A bebida alcoólica mais consumida no mundo é a cerveja. No ano de 2017, foram produzidos um volume total de 190,90 milhões de quilolitros de cerveja, queda de 0,1% em relação ao ano anterior tendo como principais produtores a China (39,79 milhões de quilolitros), os Estados Unidos (21,77 milhões de quilolitros) e o Brasil (14,00 milhões de quilolitros) (KIRIN, 2017).

Na Tabela 1, está apresentado o ranking dos cinco maiores produtores de cerveja.

A cevada, Figura 2a, é uma das culturas fundadoras da agricultura do velho mundo e foi um dos primeiros cereais caseiros. É também um modelo experimental de cultivo devido ao seu curto ciclo de vida e características morfológicas, fisiológicas e genéticas (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2008).



Tabela 1 – Ranking de Produtores de Cerveja no ano de 2017

Ranking	Países	Produção (kl)
1	China	39.788.100
2	Estados Unidos	21.775.300
3	Brasil	14.000.000
4	México	11.000.000
5	Alemanha	9.301.300

Fonte: KIRIN (2017)

O grão é utilizado na industrialização de bebidas (cerveja e destilados), na composição de farinhas ou flocos para panificação, na produção de medicamentos e na formulação de produtos dietéticos e de substitutos de café. A cevada é ainda empregada em alimentação animal como forragem verde e na fabricação de ração. No Brasil, a malteação é o principal uso econômico da cevada, já que o país produz apenas 30% da demanda da indústria cervejeira (VIEIRA & BRAZ, 2009).

Os principais componentes do grão de cevada, Figura 2b, são o amido, a proteína e a fibra alimentar, e os componentes minoritários são os lipídeos, minerais e vitaminas (YALÇIN *et al.*, 2007). O embrião da semente contém vitaminas do complexo B, proteínas, minerais e lipídeos. O endosperma é a fonte de nutrientes do embrião sendo a parcela que contém maior quantidade de carboidratos, proteínas e quantidades pequenas de minerais e vitaminas (MAYER *et al.*, 2007).

A casca protege externamente o grão, principalmente o embrião, sendo constituída de material celulósico, proteína, resina e tanino em menor quantidade (VENTURINI, 2013). Embora contribua em menor proporção para o peso total do grão, o embrião desempenha um papel crucial no processo de maltagem, pois é a região na qual se inicia o processo de germinação do grão (MARTINS, 2015).

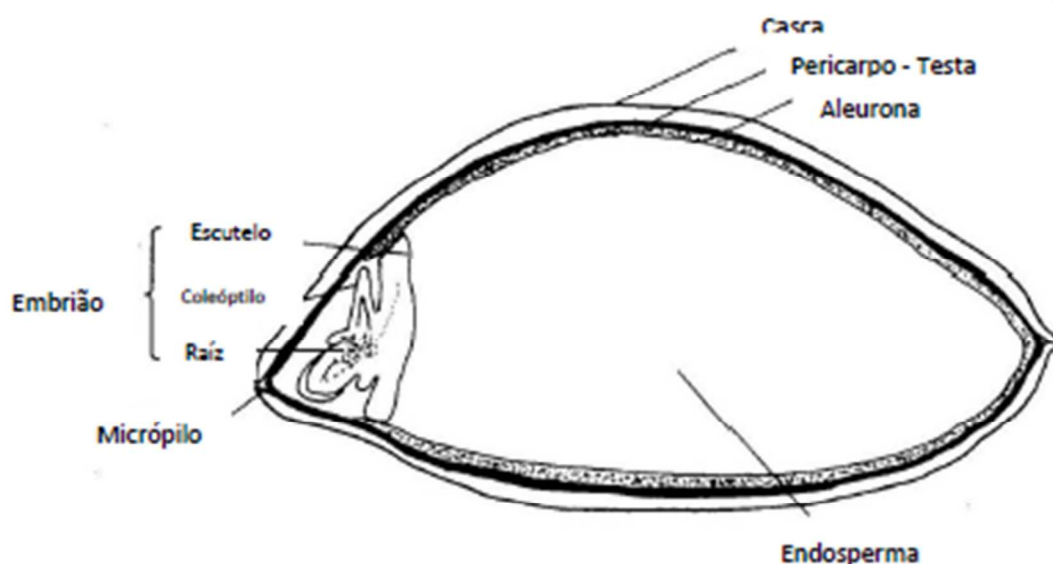
Antes de ser utilizada no processo cervejeiro, a cevada obtida nos campos é submetida a um processo de maltagem, o qual serve para elevar o conteúdo enzimático dos grãos (TSCHOPE, 2001). Na Figura 3 (representação do processo de obtenção do BM) são apresentadas as etapas do processo de maltagem.

Figura 2 - (a) Grão de Cevada e (b) Estrutura do grão de cevada

(a)



(b)

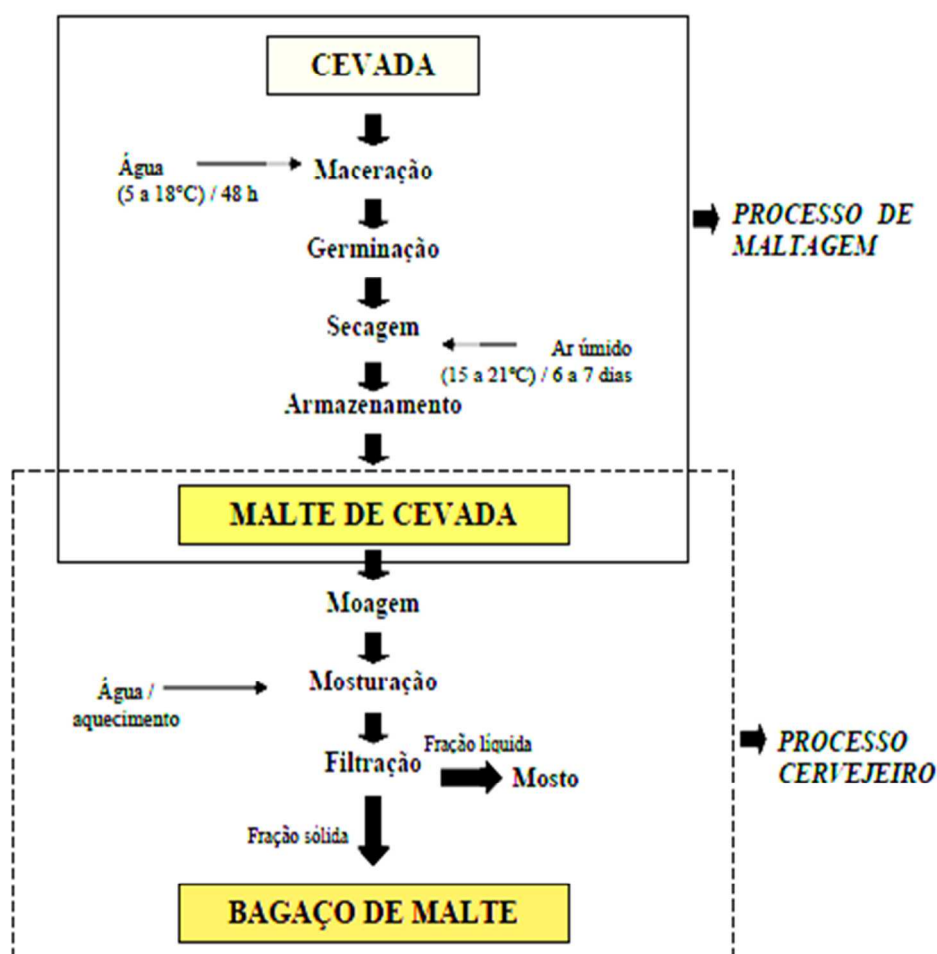


Fonte: (a) Página Cajusul (b) Adaptado de: POLLOCK (1979)

Segundo TOWNSLEY (1979), o processo cervejeiro é seletivo e remove a partir da cevada malteada somente os nutrientes que são necessários para a fabricação do mosto. O bagaço obtido do malte de cevada pode ser proveniente somente da matéria-prima empregada (malte de cevada), ou da matéria-prima e de adjuntos (arroz ou milho) que podem ser incorporados ao processo durante a mosturação. A adição de adjuntos é feita dependendo do tipo de processo cervejeiro utilizado e do tipo de cerveja que se deseja produzir (REINOLD, 1997).

Se uma indústria tem grande produção cervejeira também acaba produzindo uma grande demanda de resíduos. Assim, a necessidade de desenvolver métodos de reaproveitamento do Bagaço de Malte de forma eficiente decorre dessa sua alta produção e dos problemas ambientais que causa.

Figura 3 – Representação esquemática do processo de obtenção do bagaço de malte a partir da cevada.



Fonte: Mussato et al. (2006)

No processo de produção da cerveja, o principal subproduto gerado é o bagaço de malte, com cerca de 80 a 85% de umidade. Cerca de 14 e 20 kg de Bagaço de Malte são necessários para cada hectolitro de cerveja produzida (FILLAUDEAU *et al.*, 2006).

O Bagaço de Malte é um subproduto do processo de produção das cervejarias formado pela parte sólida, obtida da filtração antes da fervura. Este é constituído principalmente de restos de casca e polpa de malte, mas também dos grãos do adjunto, como arroz, milho e trigo (SANTOS *et al.*, 2005).

O Bagaço de Malte tem composição química que apresenta pequenas variações, de acordo com a variedade de cevada, tempo de colheita, maltagem e moagem, bem como a qualidade e o tipo de agregados adicionados no processo de

fermentação, mas em geral é um material lignocelulósico rico em proteínas e fibras, frações estas que correspondem a aproximadamente 20-30% e 70-80% de sua composição, respectivamente (HERNANDEZ *et al.*, 1999; HUIGE, 1994). Hemicelulose, celulose e lignina são os principais componentes destas fibras (REINOLD, 1997; HUIGE, 1994). Além de fibras e proteínas, o bagaço de malte também apresenta em sua composição, lipídeos e cinzas (SANTOS *et al.*, 2005), minerais, vitaminas e aminoácidos (HUIGE, 1994). De acordo com KUNZE (1996), 25% dos minerais presentes no bagaço de malte encontram-se na forma de silicatos.

### 3.5 Aplicações de BM como Adsorvente

O grande desafio para a aplicação do método de adsorção é encontrar um adsorvente de baixo custo que seja disponível em grandes quantidades, com alta capacidade de adsorção, de modo que a remoção possa competir com sucesso com outras técnicas de remoção de corante. Materiais residuais foram recentemente vistos como potenciais adsorventes de baixo custo, e muitos relatos têm sido publicados mostrando a sua capacidade de adsorver vários contaminantes, incluindo corantes (GUPTA e SUHAS, 2009).

A Tabela 2 apresenta estudos realizados para a aplicação do biossorvente BM na adsorção de corantes e metais, os quais revelam o potencial do uso do Bagaço de Malte na adsorção.

Pode-se observar que o BM apresentou potencial de adsorção de corantes de diferentes classes (reativo, básico e ácido) podendo adsorver de 12,8 a 42,6 mg g<sup>-1</sup>. As faixas de temperaturas avaliadas estavam entre 20 a 30 °C, sendo que os experimentos foram realizados com pH variando de extremamente ácido (1,5) a próximo da neutralidade (6,8), dependendo da classe do corante. O modelo cinético que melhor representou os dados foi de pseudo-segunda ordem para a maioria dos corantes estudados. Para os modelos de isotermas, tanto os modelos de Langmuir quanto os de Freundlich foram utilizados para representar os dados experimentais de adsorção.

Tabela 2 - Estudos publicados do biosorvente BM na Adsorção de corantes e metais

<b>Adsorbato</b>	<b>pH</b>	<b>T (°C)</b>	<b>q<sub>máx</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modelo Cinético</b>	<b>Modelo Isoterma</b>	<b>Referência</b>
Azul Reativo	3,0	30	42,58	P-SO	Langmuir	JUCHEN et al. (2018)
Azul de Metileno	6,8	26	12,80	P-SO	Freundlich e Langmuir	KEZERLE et al. (2018)
Vermelho do Congo	6,8	25	13,21	P-SO	Freundlich e Langmuir	
Laranja Solimax TGL 182%	1,5	30	23,20	P-SO	Langmuir	FONTANA et al. (2016)
Básico Azul 41	4,0	25	32,40	P-SO	Freundlich e Langmuir	CONTRERAS et al. (2012)
Ácido Preto 1	5,3	25	19,80	P-SO	Freundlich e Langmuir	
Reativo Preto 5	5,0	25	22,30	P-SO	Freundlich e Langmuir	
Ácido Amarelo	2,0	30	-	P-SO	Freundlich	JAIKUMAR et al. (2009)
Ácido Azul	2,0	30	-	P-SO	Freundlich	
Ácido Laranja 7	-	20	28,54	P-PO	Freundlich e Langmuir	SILVA et al. (2004)
	-	30	30,47	-	Freundlich e Langmuir	
Cádmio	5,3	28	17,3	P-SO	Langmuir	LOW et al. (2000)
Chumbo	a	28	35,5	P-SO	Langmuir	
	5,6					

P-PO = Pseudo-Primeira Ordem  
P-SO = Pseudo-Segunda Ordem

Na tabela 2, verifica-se que o BM também pode ser utilizado para a adsorção de metais pesados como cádmio e chumbo, com a capacidade de remoção de 17,3 e 35,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 3.6 Dessorção

Para diminuir o custo do tratamento de efluentes têxteis, há uma busca por adsorventes alternativos, os quais sejam economicamente viáveis, facilmente disponíveis e, sobretudo que possam ser prontamente regenerados sem perderem suas características e propriedades, fornecendo recuperação

Para estudar a viabilidade de se implementar a adsorção em escala industrial, a regeneração do material necessita ser avaliada, dessa forma, o processo de dessorção, bem como os ciclos combinados de adsorção/dessorção precisam ser avaliados, com o objetivo de se remover o corante e tornar a reutilização do adsorvente economicamente viável (COONEY et al., 1983). Para tanto, precisa-se considerar que a recuperação do adsorvente é necessária quando acontece a saturação do material (GUPTA et al., 2006).

No processo de adsorção, a viabilidade econômica pode ser avaliada por meio da regeneração dos adsorventes saturados, com a recuperação dos adsorvatos utilizando-se soluções regenerantes (OFOMAJA & HO, 2007).

Se a dessorção do corante adsorvido no adsorvente for por água, possivelmente a ligação do corante ao adsorvente terá ocorrido por ligações fracas. Se a ligação corante-adsorvente é por troca iônica temos a dessorção favorecida com ácidos fortes, ou com bases fortes. Se ácidos orgânicos, por exemplo, o ácido acético, desorverem o corante, a adsorção na superfície do adsorvente terá ocorrido por quimissorção (MALL *et al.*, 2006).

Contudo, os adsorventes têm uma capacidade finita para adsorver as moléculas, tornando necessário regenerar o adsorvente ou eliminá-lo. A dessorção do biossorvente é importante para o apropriado descarte da biomassa, sem acarretar em contaminações ambientais. Todavia, o processo de dessorção pode não ser viável, especialmente, se o material tem baixo custo ou é muito difícil ser regenerado (THOMAS e CRITTEDEN, 1998).

Na Tabela 3 temos estudos de dessorção de corantes têxteis adsorvidos em diferentes adsorventes.

Tabela 3 - Estudos de dessorção de corantes têxteis adsorvidos em diferentes adsorventes

Adsorvente	Corante	Solução Eluente	Referência
Bagaço de Malte	Azul Reativo	NaOH 1 mol L <sup>-1</sup>	JUCHEN <i>et al.</i> (2018)
Areia hematosa hidroxilada	Azul de toluidina	NH <sub>4</sub> Cl 0,2 mol L <sup>-1</sup>	ABBAZ <i>et al.</i> (2018)
	Violeta Cristal		
Macroalga	Azul de Metileno	HCl 40%	DANESHVAR <i>et al.</i> (2017)
Argila Marroquina	Vermelho Básico 46	NaCl e CaCl <sub>2</sub>	KARIM <i>et al.</i> (2017)
	Azul de Metileno		
	Verde Malaquita		
Carvão Ativado	Vermelho Reativo	Acetona 60% + 15 mg L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ALIMOHAMMADI <i>et al.</i> (2016)
Trapa bispinosa	Laranja Reativo 122	NaOH 0,01 mol L <sup>-1</sup>	SAEED <i>et al.</i> (2015)
Bagaço de cana-de-açúcar pré tratado	Amarelo Direto 12	Água Destilada	SAID <i>et al.</i> (2013)
	Vermelho Direto 81	Solução de pH 10	
Carvão Ativado	Azul de Metileno	Etanol	SARICI-OZDEMIR (2012)
Quitosana	Amarelo Reativo	Água Destilada	FILIPKOWSKA e RODZIEWICZ (2011)
	Vermelho Reativo		
	Preto Reativo 5		
	Preto Reativo 8		

As pesquisas nos mostram o potencial de dessorção de corantes para alguns adsorventes na dessorção. A solução eluente a ser utilizada depende da classe do corante e das características do adsorvente, podendo ser soluções ácidas, básicas ou salina.

SAID *et al.*, (2013), verificaram que para a dessorção de dois corantes diretos (amarelo direto 12 e vermelho direto 81) adsorvido em bagaço de cana-de-açúcar pré tratado, a solução eluente utilizada foi água destilada e solução pH 10, indicando que essa classe de corantes são fracamente adsorvidos em na faixa de pHs de neutro a levemente alcalinos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O BM utilizado nos ensaios foi doado por uma empresa cervejeira da região do Oeste do Paraná. Após à coleta, o BM foi seco em estufa (Tecnal, modelo TE-394) a 105 °C e armazenado em recipiente plástico a temperatura ambiente.

Para o preparo do bioissorvente, o BM foi submetido a lavagens sucessivas para a remoção dos materiais aglomerados e dos mais finos que poderiam gerar turbidez quando imerso em água. Aproximadamente 2 kg de BM foram colocados em um recipiente e adicionou-se água potável até cobrir o material e, com o auxílio de um agitador mecânico, deixou-se em agitação por 20 minutos. A água residual foi descartada e repetiu-se as lavagens até a diminuição da turbidez da água (total de 7 lavagens). Após a última lavagem, o BM foi seco em estufa com circulação e remoção de ar (Tecnal, modelo TE-394) a 105 °C até obtenção de peso constante e armazenado em sacos plásticos a temperatura ambiente, sendo denominado de BM<sub>LS</sub>.

Para a caracterização do BM<sub>LS</sub>, foram realizadas análises de Granulometria, Umidade e Voláteis a 105 °C, Fibra Bruta, Fibra Detergente Ácido e Neutro, segundo as metodologias do Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (2013). A análise de Densidade Aparente foi realizada de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). Determinação de Hemicelulose e Celulose seguindo metodologia proposta por NOGUEIRA (2005).

Na determinação do ponto de carga zero (PCZ), utilizou-se a metodologia adaptada de REGALBUTO (2004). Pesou-se aproximadamente 0,4 g do BM, o qual foi transferida para erlenmeyers de 150 mL e adicionado 50 mL de água destilada com pH ajustado entre 2,0 a 12 usando soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com o auxílio de um pHmetro de bancada (Tecnal, modelo TE-7). Os frascos foram transferidos para um agitador orbital (Oxylab 203) e mantidos sob agitação de 150 rpm, por 24 horas a 30 °C. Após esse tempo, separou-se o BM<sub>LS</sub> da solução por uma peneira, mediu-se o pH final da solução e elaborou-se um gráfico de pH final versus pH inicial, no qual o valor do PCZ para o BM<sub>LS</sub> foi obtido na faixa onde se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variou (independentemente do pH inicial), o experimento foi realizado em duplicada.



O Corante utilizado nos testes de adsorção foi o Azul Direto 251 (denominado de DB 251), fornecido por uma empresa do setor têxtil da região. As características do corante têxtil estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características do Corante Têxtil empregado nos testes de adsorção

Nome do Produto	Indosol Azul Marinho SF-BL 250
Caracterização Principal	Direct Blue 251, Cas 12222-16-1
Caracterização Química	Corante azo / complexo de cobre
Estado Físico	Sólido
Cor	Azul escuro
Solubilidade em água	15 g/L
Valor pH	Cerca 9 (20°C, 10 g L <sup>-1</sup> )
Toxicidade oral aguda	DL <sub>50</sub> > 5000 mg kg <sup>-1</sup>
Biodegradabilidade	50 - 100%

Fonte: Adaptado de Daneto, 2006

Para a obtenção do espectro de absorção molecular do corante em solução aquosa, foi utilizado um espectrofotômetro UV/VIS (Shimadzu, modelo 1800), no comprimento de onda de 375 a 850 nm.

A curva analítica foi construída a partir de soluções aquosas do corante (0, 10, 20, 30, 40, 50 mg L<sup>-1</sup>) e leituras de absorvância utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu, modelo 1800) no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda = 585$  nm).

As concentrações do corante nos ensaios de adsorção foram determinadas a partir da leitura de absorvância das amostras e utilização da equação da curva analítica.

Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR, O espectro de infravermelho foi utilizado para identificar a composição química através dos grupos presentes nas amostras de BM<sub>LS</sub>, BM<sub>I</sub> e do Corante DB 251. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro (Perkin-Elmer – Spectrum 65) no módulo de ATR (reflexão total atenuada). Variou-se a o espectro de leitura na faixa de 650-4000 cm<sup>-1</sup>, sendo cada espectro da média de 40 medidas.

## 4.2 Ensaio de Adsorção

### 4.2.1 Influência do pH na Remoção de Corante

Para avaliar a influência do pH no processo de adsorção do corante sobre o bioissorvente, foram preparadas soluções aquosas de concentração inicial de corante de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  em diferentes valores de pH (2, 3, 4, 5, 6,5; 8, 9, 10, 11 e 12). Uma massa de 0,5 g de  $\text{BM}_{\text{LS}}$  foram transferidos para erlenmeyers de 125 mL e adicionados 50,0 mL da solução de corante com o pH ajustado com soluções de NaOH e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em outro erlenmeyer foi colocado 50,0 mL da solução de corante sem a adição do bioissorvente, para ser utilizado como controle. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação orbital (Oxylab 203) a 150 RPM, por 24 horas de contato, a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em seguida, o  $\text{BM}_{\text{LS}}$  foi separado por uma peneira e a concentração da solução remanescente foi determinada, o experimento foi realizado em duplicada.

A quantidade de corante adsorvida por grama de bioissorvente foi obtida aplicando-se a equação 7.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (7)$$

**Onde:**

$C_0$ : Concentração inicial de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_{eq}$ : Concentração de equilíbrio remanescente de corante após 24 horas ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$q_{eq}$ : Quantidade adsorvida de corante em equilíbrio após 24 horas ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$m$ : Massa de adsorvente (g), base seca;

$V$ : Volume da solução de corante em contato com o bioissorvente (L).

### 4.2.2 Estudo Cinético

Para o estudo da cinética de adsorção preparou-se uma solução de corante na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e no pH escolhido conforme o item 4.2.1. Em frascos erlenmeyers de 125 mL, foram adicionadas aproximadamente 0,5 g de  $\text{BM}_{\text{LS}}$  e 50,0 mL de solução de corante ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) que foram mantidas em agitação de 150 RPM em diferentes temperaturas ( $20$ ,  $30$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Em intervalos de tempo pré-

estabelecido, retirou-se um frasco e, após a separação do  $BM_{LS}$ , determinou-se a concentração da solução remanescente de corante. Os experimentos foram realizados em duplicada.

A quantidade de corante removida pelo bioissorvente em função do tempo de contato ( $q_t$ ) foi determinada pela equação 8.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (8)$$

Onde:

$q_t$ : Quantidade de corante adsorvido ( $mg\ g^{-1}$ ) no tempo  $t$  ( $min^{-1}$ );

$C_0$ : Concentração inicial de corante ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_t$ : Concentração de equilíbrio remanescente de corante ( $mg\ L^{-1}$ ) no tempo  $t$  ( $min^{-1}$ );

$m$ : massa de bioissorvente (g), base seca;

$V$ : Volume da solução de corante em contato com o bioissorvente (L).

A cinética de adsorção do corante pelo  $BM_{LS}$  foi avaliada pelos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich representados pelas equações 1, 2 e 3 respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram estimados por meio do pacote de estimação não-linear do software STATISTICA 5.3, utilizando-se o método simplex. A função objetivo, utilizada para a minimização dos erros, é representada na equação 9.

$$FO = \sum (qt_{obs} - qt_{pred})^2 \quad (9)$$

Onde:

$qt_{obs}$ : Quantidade observada de corante adsorvido ( $mg\ g^{-1}$ ) no tempo  $t$  ( $min^{-1}$ );

$qt_{pred}$ : Quantidade predita de corante adsorvido ( $mg\ g^{-1}$ ) no tempo  $t$  ( $min^{-1}$ );

#### 4.2.3 Isotermas de Adsorção

Na obtenção das isotermas de adsorção, 0,5 g de  $BM_{LS}$  foi transferido para frascos erlenmeyers de 125 mL, e adicionado 50,0 mL de solução de corante, pH 5,3, com diferentes concentrações (50 a 500  $mg\ L^{-1}$ ). Os frascos foram mantidos em agitação de 150 RPM por 24 horas em diferentes temperaturas (20, 30 e 40 °C). Após este tempo, os frascos foram retirados, o  $BM_{LS}$  foi separado e a concentração

da solução remanescente de corante foi determinada. Os experimentos foram realizados em duplicada.

A quantidade de corante removida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) foi calculada pela equação 7.

Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, representados pelas equações 4 e 5, respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram estimados por meio do pacote de estimação não-linear do software STATISTICA 5.3, utilizando-se o método simplex. A função objetivo é representada na equação 10.

$$FO = \sum (q_{e_{obs}} - q_{e_{pred}})^2 \quad (10)$$

Onde:

$q_{e_{obs}}$ : Quantidade observada de corante em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{e_{pred}}$ : Quantidade predita de corante em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

### 4.3 Ensaios de Dessorção

#### 4.3.1 Saturação do Material Adsorvente para Dessorção

O experimento de saturação do  $\text{BM}_{\text{LS}}$  com o corante DB 251 foi realizado na concentração inicial da solução de corante de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , pH de 5,3, temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cerca de 80 g de  $\text{BM}_{\text{LS}}$  foram adicionados à 2 L da solução de corante mantendo uma agitação mecânica (Tecnal, modelo TE-139) de 150 RPM por 10 horas e em repouso por 14 horas. Após o tempo de contato, o adsorvente foi retirado da solução e seco a temperatura ambiente ( $25 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A medição da concentração remanescente de corante em solução foi determinada no comprimento de onda de 585 nm. A quantidade de corante adsorvida por grama de bagaço de malte ( $q_{eq}$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) foi calculada pela equação 7. O Bagaço de Malte Impregnado com o Corante DB 251 foi denominado de  $\text{BM}_i$ .

#### 4.3.2 Determinação do agente eluente

No estudo da dessorção do corante utilizaram-se dois eluentes distintos: um básico (NaOH) com concentração variando entre  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e um sal

(NaCl) com concentrações variadas entre 0,01 mol L<sup>-1</sup> e 1 mol L<sup>-1</sup>. O ensaio foi realizado em triplicata nas mesmas condições da etapa de adsorção: sistema batelada à temperatura de 30 °C com velocidade de agitação de 150 rpm, utilizando 0,5 g de massa seca do adsorvente impregnado e 50 mL de agente eluente. Após 24 horas de agitação, centrifugou-se a 3600 rpm por 10 minutos (Fanem, Excelsa II, Mod. 206 BL) e realizou-se a leitura das absorbâncias das amostras. A capacidade de corante desorvida ( $q_{e, \text{desorção}}$ , mg g<sup>-1</sup>) e a eficiência de desorção (%) foram calculadas empregando as equações 11 e 12.

$$q_{e, \text{desorção}} = \frac{V C_{eq}}{m} \quad (11)$$

$$D \% = \left( \frac{q_{e, \text{desorção}}}{q_{e, \text{adsorção}}} \right) \times 100 \quad (12)$$

Sendo o V = volume do eluente em mL, m = massa do BM<sub>I</sub> em g, C<sub>eq</sub> = concentração de corante desorvido no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

### 4.3.3 Cinética de desorção do corante

Para realizar a cinética de desorção do corante utilizou-se o melhor agente eluente, determinada no item 4.3.2. Neste ensaio foi avaliada o tempo de contato necessário para a desorção do corante pelo BM<sub>I</sub>. O experimento foi realizado colocando-se 0,5 g de BM<sub>I</sub> e 50 mL de solução do agente eluente em frascos erlenmeyers de 125 mL que foram mantidos em agitação de 150 rpm a 30°C. Em tempos pré-estabelecidos retirava-se um erlenmeyer e, após a separação do adsorvente, determinava-se a concentração de corante desorvido presente na fase fluida. A capacidade e a eficiência de desorção foram calculadas pelas equações 11 e 12, respectivamente. A quantidade de corante que permaneceu adsorvida no BM<sub>I</sub> ( $q_{ad}$ ) foi determinada pela equação 13.

$$q_{ad} = q_{e, \text{adsorção}} - q_{e, \text{desorção}} \quad (13)$$

A cinética de desorção do corante pelo BM<sub>I</sub> foi avaliada pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, representados pelas equações 14 e 15 respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram estimados por meio do pacote de estimação não-linear do software STATISTICA 5.3, utilizando-se o método simplex. A função objetivo é representada na equação 9.

$$q(t) = (q_{ad} - q_{eq}) \cdot e^{-k_1 t} + q_{eq} \quad (14)$$

$$q(t) = \frac{q_{eq} + (q_{ad} - q_{eq})}{1 + (q_{ad} - q_{eq})k_2 t} \quad (15)$$

Onde:

$q(t)$ : quantidade de corante desorvida em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$q_{ad}$ : quantidade adsorvida em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$q_{eq}$ : quantidade desorvida no equilíbrio em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$k_1$ : constante cinética de pseudo-primeira ordem;

$k_2$ : constante cinética de pseudo-segunda ordem;

#### 4.3.4 Isoterma de desorção do corante

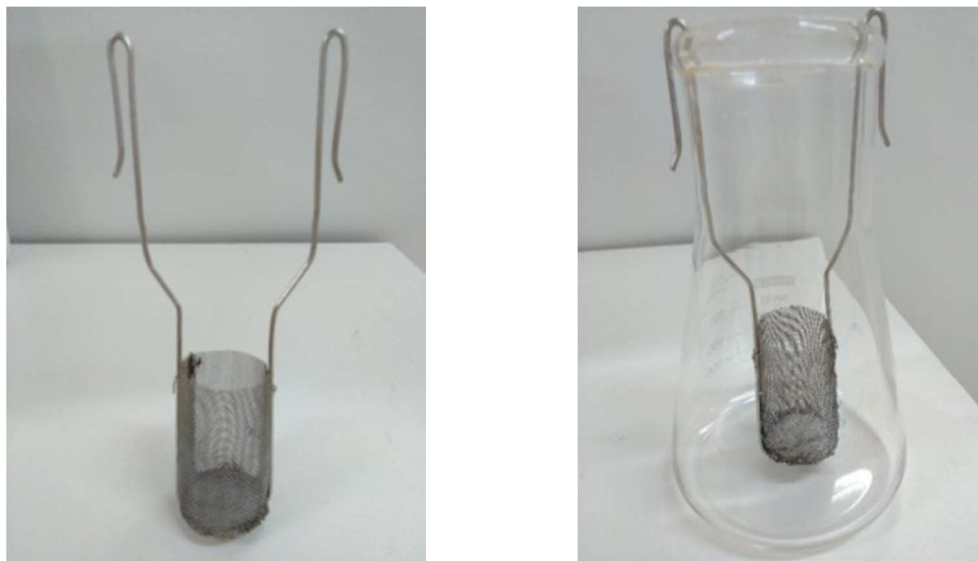
Para realizar a isoterma de desorção do corante utilizou-se o melhor agente eluente. Neste ensaio foi avaliada a influência de diferentes massas, de 0,2 a 1,0 g. O experimento foi realizado a 30 °C, 150 rpm, 0,5 g de massa seca do adsorvente, 50 mL de solução do agente eluente por 24 horas. Ao separar o adsorvente do eluente foi quantificada a concentração de corante desorvido presente na fase fluida. A quantidade de corante que permaneceu adsorvida no  $\text{BM}_I$  ( $q_{ad}$ ) foi determinada pela equação 13.

#### 4.3.5 Ciclos de Adsorção e Desorção

Para realizar os ciclos de adsorção e desorção do corante utilizou-se uma cesta de inox, inserida em um Erlenmeyer de 250 mL de boca larga, conforme apresentado na Figura 4.

Para a adsorção, cerca de 1 g do  $\text{BM}_{LS}$  foi adicionado na cesta e 100 mL da Solução do corante DB 251 ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram adicionados ao erlenmeyer que ficou em agitação de 150 rpm, a 30 °C por 24 horas. Após, retirou-se a cesta com  $\text{BM}_{LS}$  da solução, lavou-se com água destilada e aguardou-se alguns minutos para escorrer excesso de água. A concentração de corante remanescente em solução foi determinada e a quantidade de corante adsorvida foi determinada pela equação 7.

Figura 4 – Cesta fabricada para os ciclos de adsorção/dessorção do corante.



Para a dessorção, a cesta com o  $BM_{LS}$  lavado foi inserido em solução de NaOH 0,005 M, permanecendo em agitação de 150 rpm, a 30°C por 12 horas. Retirou-se a cesta com o  $BM_{LS}$  da solução, lavou-se com água destilada e em seguida inseriu-se em uma solução diluída de HCl em pH 5 permanecendo por cerca de 2 minutos e, após foi escorrido o excesso de solução. A concentração de corante remanescente foi determinada e a quantidade de corante dessorvida foi determinada pela equação 11.

Os ensaios de Adsorção/Dessorção foram realizados em triplicata sendo realizado um total de 3 ciclos.

A Eficiência de Adsorção foi calculada de acordo com a equação 14:

$$Eficiência\ de\ Remoção\ \% = \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \times 100 \quad (14)$$

A quantidade adsorvida e dessorvida foi calculada através das equações 7 e 11, respectivamente. A Quantidade acumulada de corante foi calculada através da equação 15:

$$Q = q_{eq,adsorção} + (q_{eq,adsorção} - q_{eq,dessorção})_{ciclo\ anterior} \quad (15)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do Bagaço de Malte e do Corante

A caracterização físico-química do BM é apresentada na Tabela 5. Pode-se observar que o BM apresentou valores de granulometria que indicou o diâmetro geométrico médio (DGM) de 1319  $\mu\text{m}$ . Para os experimentos de adsorção/dessorção foi utilizado o material com granulometria superior a 600  $\mu\text{m}$ , correspondente a 88% da massa do BM<sub>LS</sub>, ou seja, retirada da parte mais fina.

A densidade aparente do bagaço de malte obtida neste estudo foi de 0,17  $\text{g cm}^{-3}$ . SILVA *et al.* (2004), em seu trabalho como o mesmo biosorvente encontrou valor próximo de 0,15  $\text{g cm}^{-3}$ .

Os valores obtidos neste trabalho para o BM<sub>LS</sub>, Umidade e Voláteis a 105 °C, fibra bruta, FDA, FDN estão próximos aos determinados por LIÑAN- LIÑAN-MONTES *et al.* (2014) de 7,10%, 23,11 %, 25,50 % e de 59,73 % para estes mesmos parâmetros, respectivamente. O valor de umidade e voláteis se faz importante para correção dos cálculos, permitindo expressar os resultados em matéria seca.

Tabela 5 - Caracterização físico-química do BM<sub>LS</sub>

<b>Parâmetros e Teores</b>	<b>Resultados</b>
Granulometria (DGM) (mm)	1,319
Densidade Aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,17
Umidade e Voláteis a 105 °C (%)	5,24
Fibra Bruta (%)	17,42
Fibra Detergente Ácido (FDA) (%)	25,18
Fibra Detergente Neutro (FDN) (%)	61,38
Hemicelulose (%)	36,20
Celulose (%)	17,66
Cinzas (%)	2,41

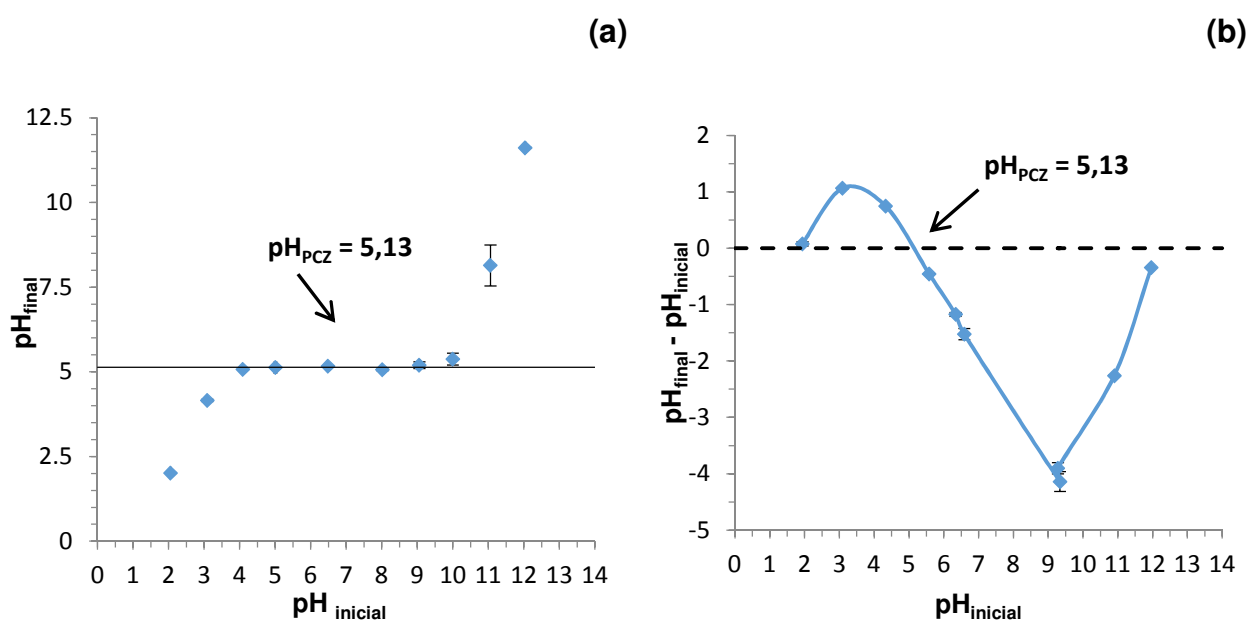


A matéria mineral ou cinzas do  $BM_{LS}$  foi de 2,4 % que se encontra dentro da faixa de 2,4 - 6,4 % relatada por outros autores (KANAUCHI *et al.*, 2001; MUSSATO e ROBERTO, 2006; LIÑAN-MONTES *et al.*, 2014; KERZELE *et al.*, 2018).

Segundo ROBERTSON *et al.* (2010), os resultados da caracterização do BM podem sofrer variações devido à utilização de diferentes tecnologias de produção industrial ou diferenças no malte usado durante a fabricação de cerveja.

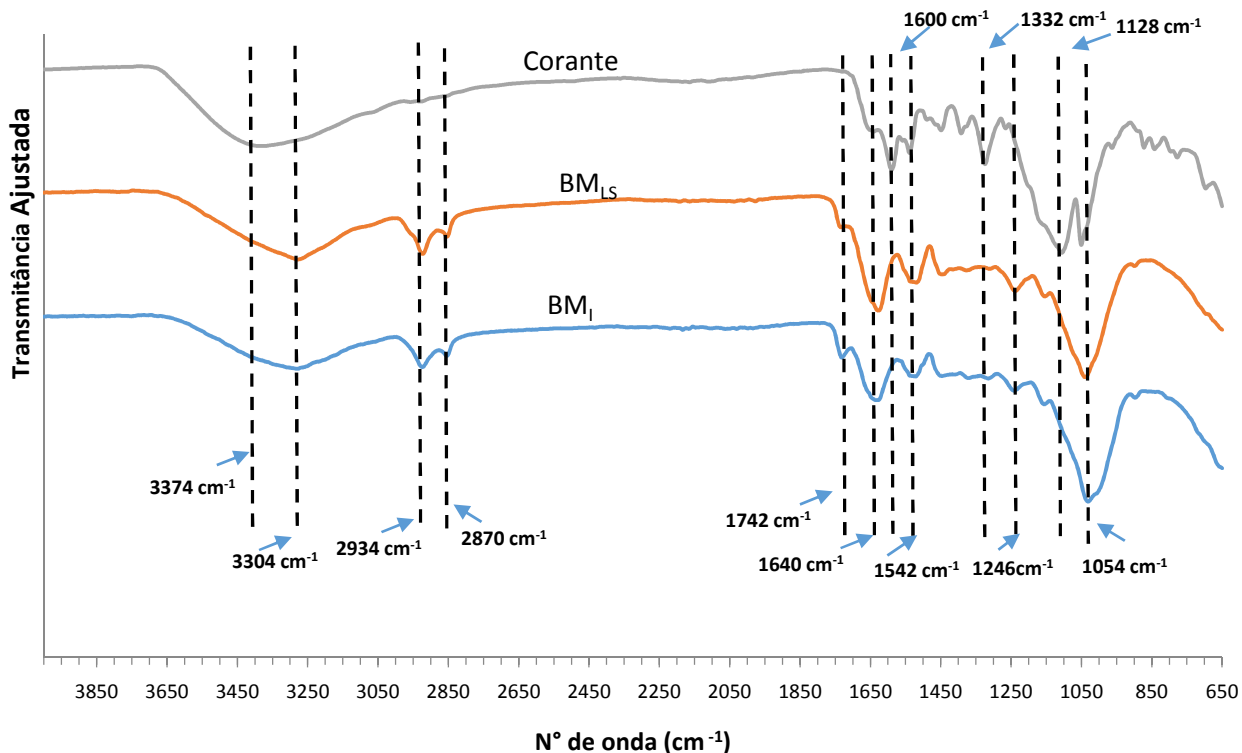
Uma caracterização muito importante para os biossorventes é o ponto de carga zero (PCZ), o qual indica o valor de pH em que um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Neste ponto, com o sistema em equilíbrio, o pH se mantém constante. A Figura 5a apresenta os resultados de pH final versus pH inicial do  $BM_{LS}$ . Observa-se que o pH final manteve-se constante na faixa de pH inicial de 4 a 10, comportando-se como um tampão. Na Figura 5b é representado a diferença de  $pH_{final} - pH_{inicial}$  versus  $pH_{inicial}$ . O valor estimado experimentalmente do  $pH_{PCZ}$  para o  $BM_{LS}$  foi de 5,13, pH no qual a superfície do material apresentou carga nula. CONTRERAS *et al.* (2012) e JUCHEN *et al.* (2018) observaram valores de  $pH_{PCZ}$  de 5,3 e 5,4 para o BM, respectivamente. Resultados estes muito próximo ao deste trabalho evidenciando que o  $pH_{PCZ}$  do BM é em torno de 5.

Figura 5 – Resultados experimentais da obtenção do  $pH_{PCZ}$  do BM ( $t = 24$  h,  $T = 30$  °C, 150 rpm).



Foram obtidos espectros no infravermelho no FTIR do corante, do  $BM_{LS}$  e do  $BM_I$ , conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Espectro de Infravermelho do corante DBI 251,  $BM_{LS}$  e do  $BM_I$ .



No espectro do Corante DB 251 a  $3374\text{ cm}^{-1}$  e nos espectros do  $BM_{LS}$  e  $BM_I$  a  $3304\text{ cm}^{-1}$ , encontram-se bandas de larga absorção nessas regiões. Trabalhos realizados por outros autores com o BM e corantes, mostram similaridades nos bandas de absorção, como FONTANA *et al.* (2016) que trabalharam com espectro por FTIR do BM e associou bandas a  $3291\text{ cm}^{-1}$  no espectro do BM e do corante utilizado no experimento, a presença de grupos  $-\text{OH}$  e  $-\text{NH}$ . LIÑAN-MONTES *et al.* (2013) observaram picos a  $3250\text{ cm}^{-1}$ , relacionando a presença de grupos  $-\text{OH}$ .

Em  $2934\text{ cm}^{-1}$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$ , tem-se bandas de estiramento no BM e no  $BM_I$ , FONTANA *et al.* (2016), também encontrou bandas nas regiões de  $2915\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , atribuindo a grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ . LIÑAN-MONTES *et al.* (2013), também estudou o BM e observou bandas de absorção a  $2875\text{ cm}^{-1}$ , caracterizando como deformação axial de grupos C-H.

Bandas de absorção próximos a  $1742\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  observa-se no espectro no  $BM_{LS}$  e no  $BM_I$ , essas bandas também foram encontrados por

FONTANA *et al.* (2016), sendo em  $1745\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , a qual associou a presença de C=O. LIÑAN-MONTES *et al.* (2013), também observou o bandas a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , associando a bandas carbonilas C=O, que é característico de hemiceluloses.

A  $1640\text{ cm}^{-1}$  encontra-se bandas de absorção para o BM<sub>LS</sub> e BM<sub>I</sub>, conforme relatado por LIÑAN-MONTES *et al.* (2013) que observaram bandas a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , associando a anel aromático da lignina.

No espectro de absorção do corante DB 251, observa-se bandas de absorção a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . AHMED *et al.* (2015) comenta que bandas correspondentes a região aromática podem ser encontradas na faixa de  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  e são significativas pois o estiramento da ligação azo aparece entre as bandas da região aromática. Em seu estudo com o corante vermelho de metila, associaram a banda de  $1601\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento N=N.

Observa-se na banda de absorção em  $1542\text{ cm}^{-1}$  para o BM<sub>LS</sub> e para o BM<sub>I</sub>. Nas faixas de  $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  relatado LIÑAN-MONTES *et al.* (2013), onde associou a presença de anel aromático, referente a lignina.

Para o corante DB 251, observa-se bandas de absorção em  $1332\text{ cm}^{-1}$  e  $1128\text{ cm}^{-1}$ , como sua fórmula molecular é desconhecida, e seus dados não estão disponíveis, seu espectro é de difícil interpretação, porém estudos como o de LAMBERT *et al.* (1998), informam que bandas entre  $1550\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas a ligações NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>, e bandas a  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  a compostos C-O, C-OH, S=O, P=O e C-F.

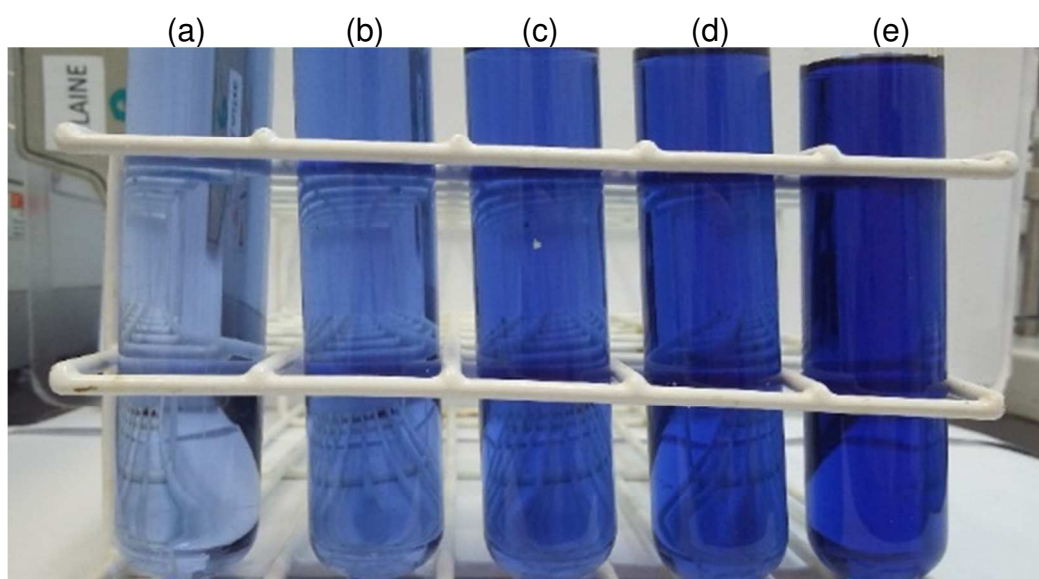
Para o BM<sub>LS</sub> e BM<sub>I</sub>, em  $1246\text{ cm}^{-1}$  observou-se bandas de absorção, LIÑAN-MONTES *et al.* (2013), encontrou bandas de absorção a  $1235\text{ cm}^{-1}$ , onde as associou a presença de C-O-C, proveniente da celulose.

Bandas a  $1054\text{ cm}^{-1}$  foram observadas para os três espectros (DB 251, BM<sub>LS</sub> e BM<sub>I</sub>), FONTANA *et al.* (2016), encontrou banda em  $1049\text{ cm}^{-1}$ , associando a C-O, característicos de grupos carboxílas. LIÑAN-MONTES *et al.* (2013), também observaram a forte absorção em  $1028\text{ cm}^{-1}$ , a qual considerou relativa ao alongamento da vibração C-O-H ou C-O-R álcoois ou ésteres.

Nos espectros do BM<sub>LS</sub> e do BM<sub>I</sub>, não foram observadas grandes diferenças, provavelmente devido a concentração do corante utilizado para impregnar o BM ser insuficiente para que se observar diferenças na espectroscopia por FTIR.

Para a determinação analítica do corante têxtil utilizado, foram preparadas soluções de diferentes concentrações do corante, cujos aspectos visuais estão apresentados na Figura 7. Os espectros de absorção molecular dessas soluções são apresentados na Figura 8a. Pode-se observar que o comprimento de onda de maior absorbância ocorreu em 585 nm e que a intensidade diminui com a redução da concentração de corante.

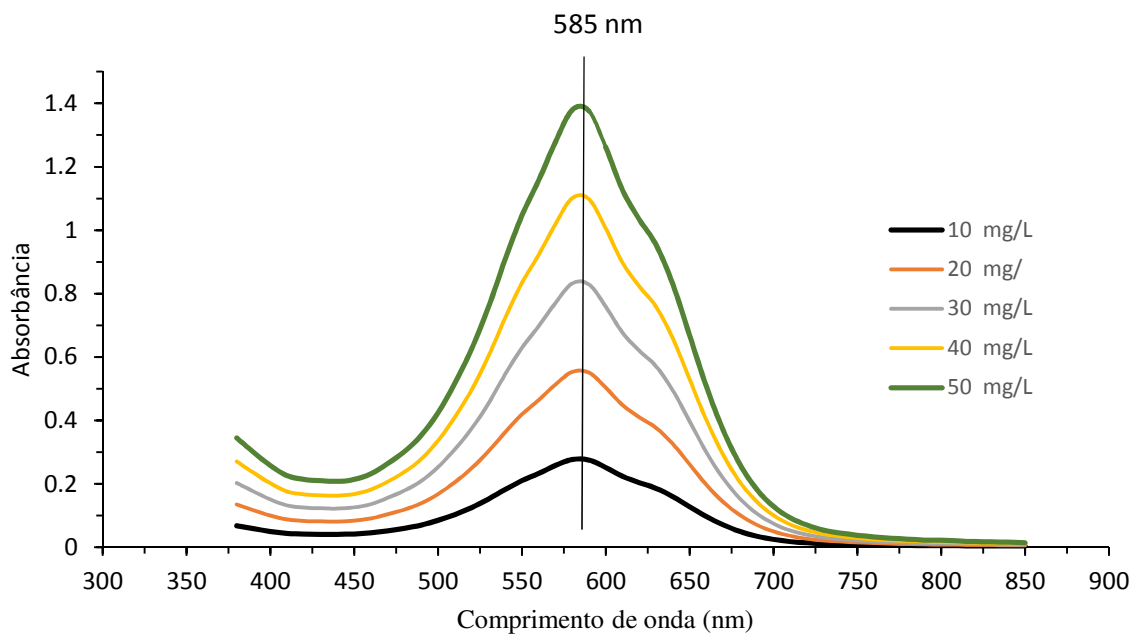
Figura 7 - Diluições do Corante Azul Indosol, em diferentes concentrações para a elaboração da curva analítica: (a) 10 mg L<sup>-1</sup>, (b) 20 mg L<sup>-1</sup>, (c) 30 mg L<sup>-1</sup>, (d) 40 mg L<sup>-1</sup> e (e) 50 mg L<sup>-1</sup>.



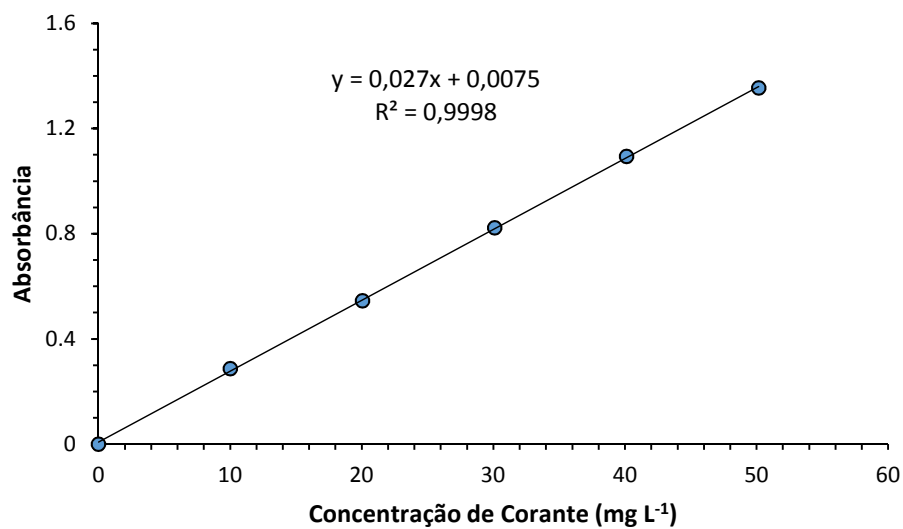
A curva de calibração é a resposta instrumental que está linearmente relacionada com a concentração dos padrões. Na Figura 8b é apresentada a curva de calibração que relaciona a absorbância (determinada em 585 nm) e a concentração do corante. Pode-se verificar uma excelente linearidade dos dados e que o um aceitável coeficiente de determinação ( $R^2$ ), foi alcançado, sendo igual a 0,9998. As soluções preparadas, dentro do intervalo especificado, apresentaram leituras de absorção diretamente proporcionais à concentração do analito, confirmando a linearidade do método.

Figura 8 - Determinação da metodologia analítica do corante DB251: (a) Espectro de Absorção Molecular, (b) Curva Analítica ( $\lambda$  585 nm, em diferentes concentrações).

(a)



(b)

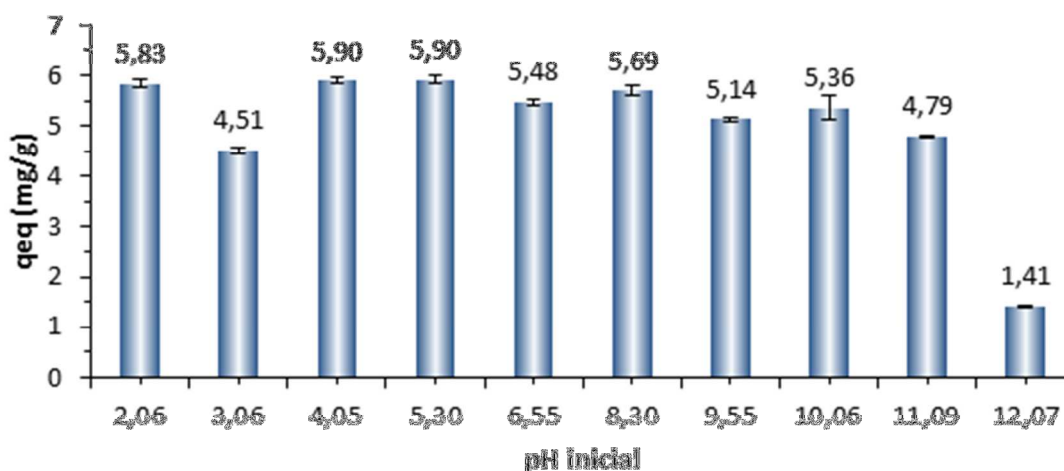


## 5.2 Ensaio de Adsorção

### 5.2.1 Influência do pH da Solução na Remoção do Corante

Na Figura 9 são apresentadas os valores da quantidade de corante adsorvido pelo BM para soluções de corante preparadas com diferentes valores de pH.

Figura 9 - Influência do pH inicial da solução do corante DB251 na capacidade de adsorção do BMLs. ( $C_0 = 150$  mg/L;  $t = 24$ h,  $T = 30$  °C,  $m = 0,5$  g e 150 rpm).



O pH inicial da solução influenciou pouco na remoção do corante no intervalo de pH 4 a 10, com o valor de qeq em torno de 5,6. Este comportamento pode ser atribuído às características da superfície do BMLS, na qual conforme descrito no item 5.1, o pH final da solução, independente do pH inicial, mantém-se constante não influenciando no processo de adsorção.

JAIKUMAR et al. (2009) e FONTANA et al. (2016), realizaram avaliação do efeito do pH na adsorção de corantes têxteis sobre o BM e indicaram que o pH de máxima adsorção foi atingido a pH 2,0 e 1,5, respectivamente. Porém, nessas condições a adsorção não é interessante pois necessita de maior adição de ácido, o que tornaria o processo mais oneroso.

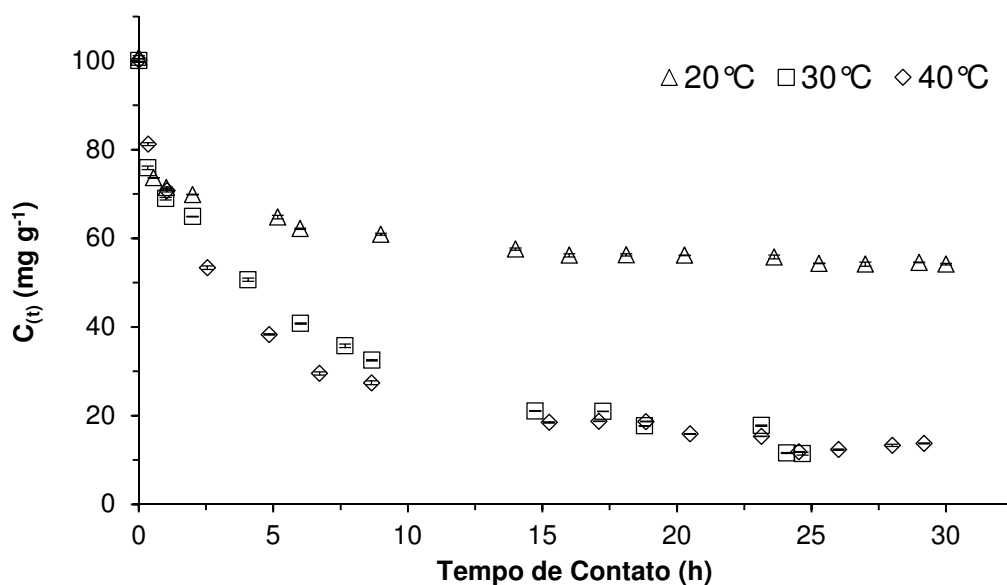
Assim, para os estudos posteriores, foi fixado o valor de pH da solução de corante de 5,3, que corresponde ao valor próximo do pHPGZ (5,13) além de ser um pH mais próximo da neutralidade, necessitando de pequena quantidade de solução ácida.

De fato, KANCHI *et al.* (2017), estudaram a influência do pH da solução na adsorção de um corante direto em carvão ativado derivado de resíduos e verificaram que a adsorção do corante não sofreu influência do pH para valores maiores que 6, sendo este o valor de pH escolhido para o estudo.

### 5.2.2 Estudo Cinético

A cinética de adsorção do corante no BM<sub>LS</sub> foi estudada em diferentes temperaturas (20, 30 e 40 °C). A Figura 10 mostra a variação da concentração do corante em função do tempo de contato.

Figura 10 – Variação de concentração do corante DB251 em função do tempo de contato com a BM<sub>LS</sub> em diferentes temperaturas, ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m = 0,50 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ , pH 5,3 e 150 rpm).



Nas primeiras 5 horas de contato, observou-se uma rápida remoção do corante para as três temperaturas estudadas. A capacidade de biossorção diminuiu gradualmente tendendo ao equilíbrio a partir de 15 h para a temperatura de 20 °C e 24 h para as temperaturas de 30 e 40 °C. A remoção do corante foi de 46,28 % à 20 °C, 82,26 % a 30 °C e de 86,31 % a 40 °C.

Um processo de biossorção rápido é uma característica importante de um biossorvente para uso no tratamento de águas residuais, pois se os tempos de

contato não são suficientes para alcançar o equilíbrio, apenas uma remoção parcial do soluto é alcançada.

A avaliação das curvas cinéticas mostra que o processo de biosorção do corante pelo bagaço de malte é favorecido com o aumento da temperatura.

LIU *et al.* (2016) estudaram o comportamento da Turmalina para a adsorção do corante direto vermelho 23, mesma classe do corante utilizado neste estudo, em diferentes temperaturas (5, 15, 25, 35 e 45 °C) e observaram que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção do corante.

Para determinar o comportamento cinético da adsorção do corante pelo BM<sub>LS</sub>, empregou-se a modelagem matemática na descrição dos dados experimentais.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores dos parâmetros estimados pelos modelos cinéticos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich nas três temperaturas estudadas.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos estimados pelos modelos para a adsorção do corante DB 251 na biomassa de BM ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m = 0,50 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $150 \text{ rpm}$ ,  $\text{pH} = 5,3$ )

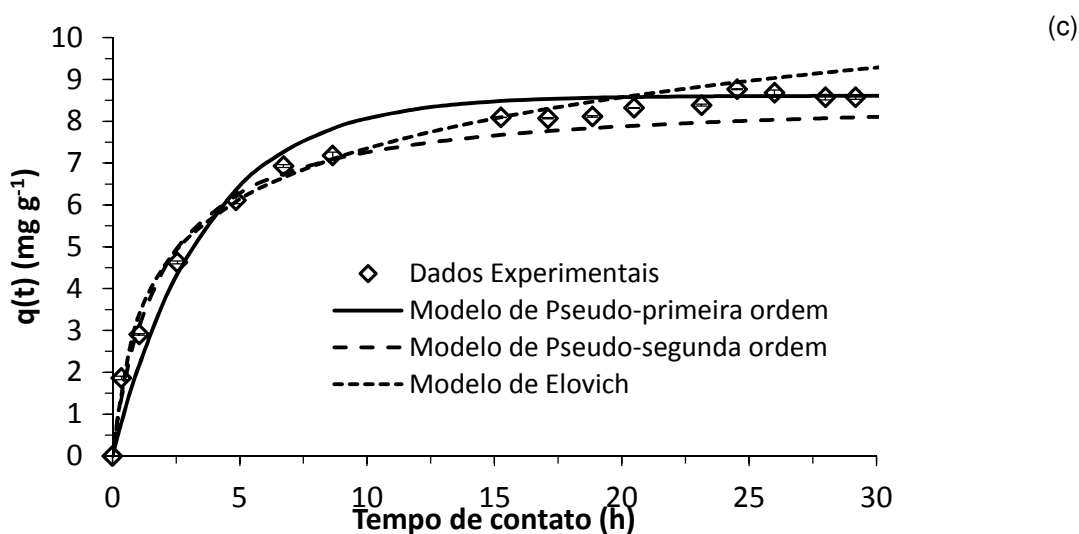
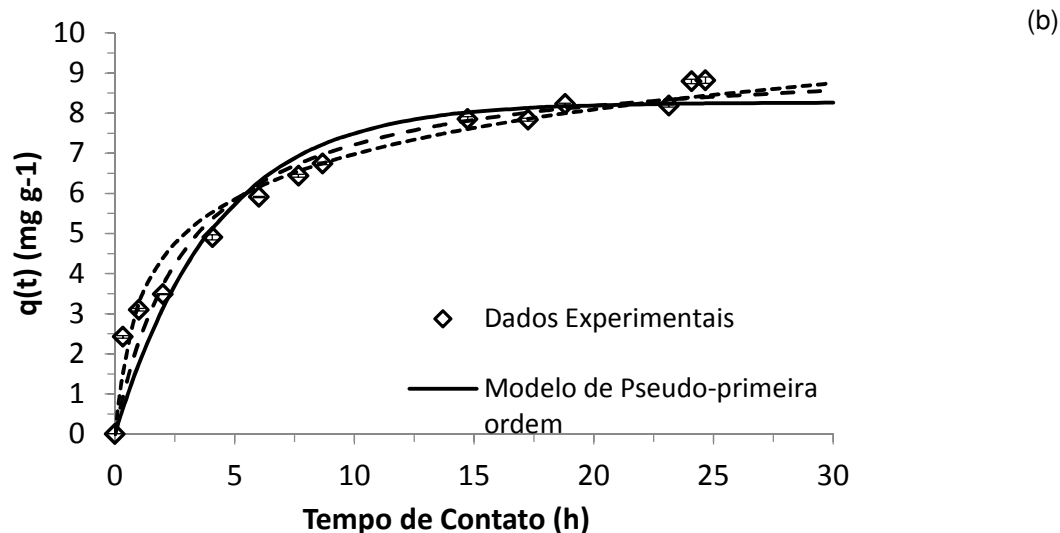
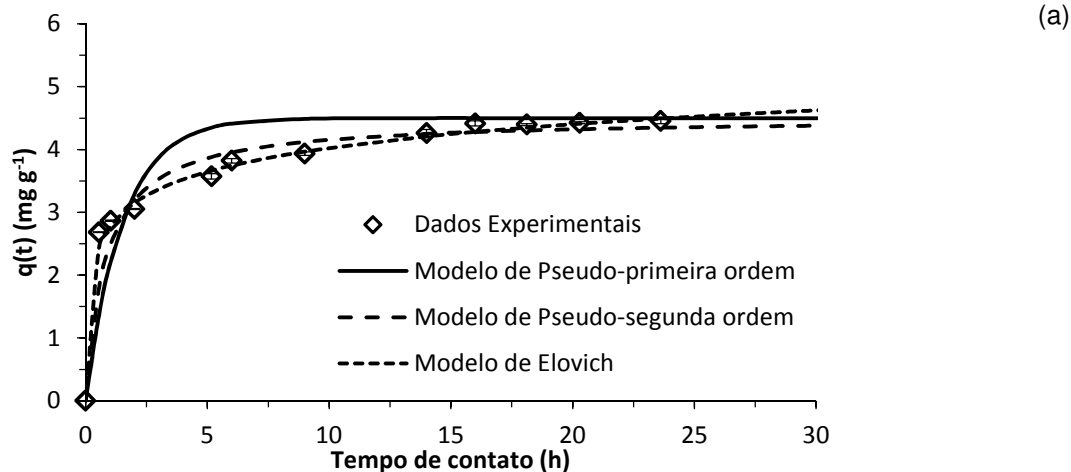
Modelo	Parâmetros	20 °C	30 °C	40 °C
<b>Pseudo - Primeira Ordem</b>	$q_{\text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,50 ± 0,07	8,21 ± 0,03	8,61 ± 0,06
	$k_1$ (1 min <sup>-1</sup> )	0,65 ± 0,20	0,24 ± 0,03	0,28 ± 0,03
	Função Objetivo	1,81	5,87	2,50
	R <sup>2</sup>	0,855	0,916	0,957
<b>Pseudo - Segunda Ordem</b>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min)	0,27 ± 0,04	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,005
	Função Objetivo	0,30	3,78	0,65
	R <sup>2</sup>	0,975	0,946	0,989
<b>Elovich</b>	A	86,95 ± 47,65	12,99 ± 3,34	11,50 ± 1,71
	B	1,83 ± 0,19	0,64 ± 0,06	0,57 ± 0,03
	Função Objetivo	0,03	2,20	0,60
	R <sup>2</sup>	0,976	0,945	0,982

Dos modelos cinéticos estudados, tanto o modelo de pseudo-segunda ordem quanto o modelo de Elovich apresentaram-se adequados na descrição dos dados experimentais indicado pelos maiores valores de R<sup>2</sup> e menores valores da Função Objetivo nas três temperaturas estudadas.

A Figura 11 mostra a representação gráfica dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais de adsorção do corante pelo BM<sub>LS</sub>.



Figura 11 – Dados experimentais e ajustados pelos diferentes modelos cinéticos para a remoção do corante DB 251 pelo  $BM_{LS}$  em função do tempo nas temperaturas de a) 20 °C b) 30 °C c) 40 °C ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{BM_{LS}} = 0,50 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ , 150 rpm e pH 5,3)



Na Figura 11, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que mais se ajustou aos dados experimentais, uma vez que o modelo de Elovich não prevê o equilíbrio para ambas as temperaturas.

FONTANA *et al.* (2016) verificaram que os dados experimentais de adsorção do corante têxtil (Laranja SolimaxTGL182%) sobre o BM, foram melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

KEZERLE *et al.* (2018), estudaram a cinética de adsorção do BM em relação a dois corantes (Azul de Metileno e Vermelho do Congo), os modelos foram avaliados de acordo com o  $R^2$  e  $q_{eq}$  e  $q_{exp}$ , descrevendo como o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais o modelo de pseudo-segunda ordem para ambos corantes.

JUCHEN *et al.* (2018), observaram que a cinética de adsorção do BM em relação ao corante Azul Reativo BF-5G, foram melhor descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, encontrando maior valor de  $R^2$ .

### 5.2.3 Isotermas de Adsorção

Na Tabela 7 estão resumidos todos os parâmetros estimados a partir dos dados de equilíbrio de adsorção do corante utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips nas três temperaturas estudadas.

Dos modelos de isotermas estimados, observa-se os maiores valores de  $R^2$  e menores valores da função objetivo para o modelo de Freundlich, para as 3 temperaturas estudadas, demonstrando que o modelo de isoterma de Freundlich foi o que apresentou a melhor representação dos dados experimentais.

De acordo com DINESH e PITTMAN (2006), a isoterma de Freundlich é empírica sendo muito utilizada por descrever com precisão os dados de ensaios de adsorção na maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assumir a adsorção em monocamada. Esse modelo sugere que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta à medida que também aumenta a concentração do adsorbato na solução. (MCKAY, 1996).

Tabela 7 - Parâmetros estimados a partir dos modelos de isotermas para a adsorção do corante DB251 em biomassa de  $BM_{LS}$ . (  $m= 0,50$  g,  $V = 50$  mL, 150 rpm e pH= 5,3)

Modelo	Parâmetros	20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g <sup>-1</sup> )	13,10 ± 2,08	18,36 ± 3,26	16,52 ± 1,24
	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,01
	Função Objetivo	10,16	18,55	18,80
	R <sup>2</sup>	0,915	0,914	0,932
Freundlich	(1/n)	0,43 ± 0,07	0,41 ± 0,05	0,29 ± 0,02
	$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,87 ± 0,32	1,34 ± 0,36	3,00 ± 0,38
	Função Objetivo	4,86	4,88	4,19
	R <sup>2</sup>	0,959	0,977	0,985
Sips	$Q_{m\acute{a}x}$	8,90 ± 1,05	15,04	19,71
	B	0,003 ± 0,01	0,0143	0,0691
	N	1,54 ± 0,73	1,0505	0,6954
	Função Objetivo	23,19	23,07	10,17
	R <sup>2</sup>	0,806	0,892	0,963

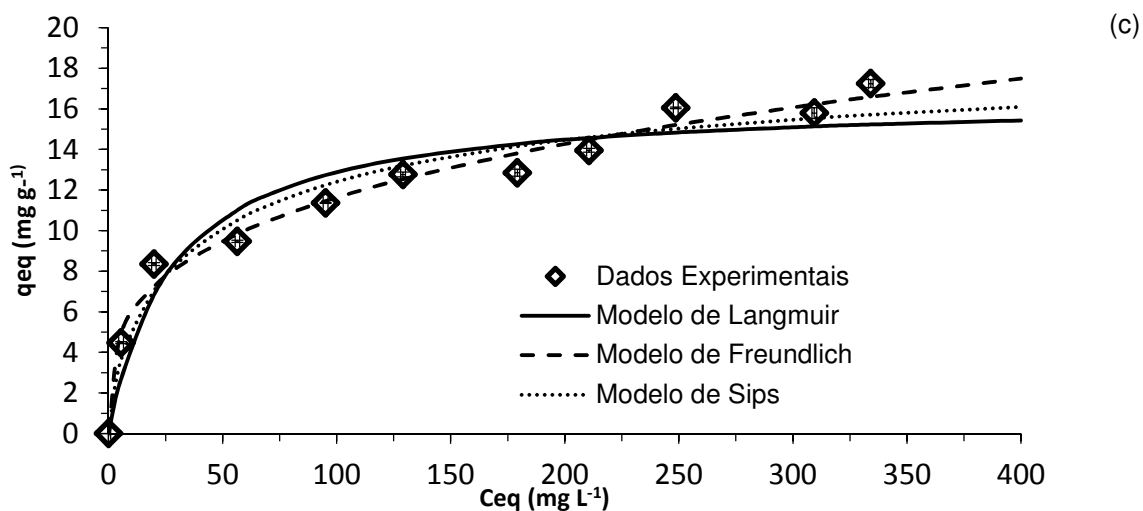
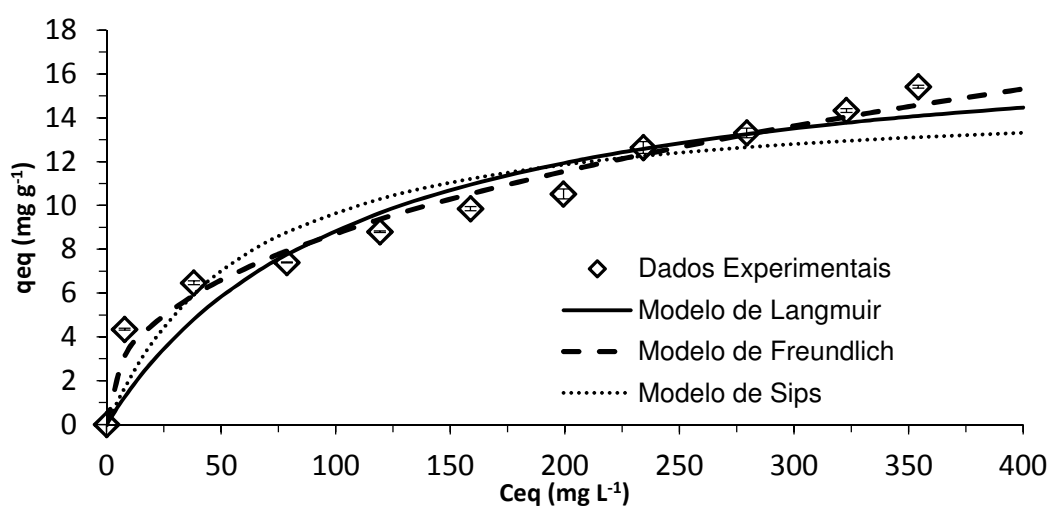
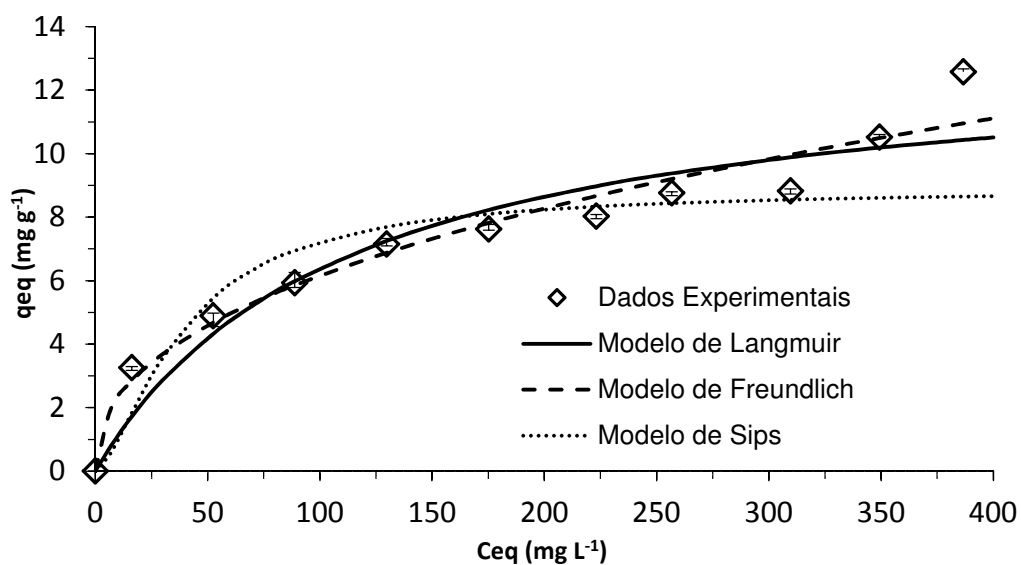
Os valores de n indicam a medida do desvio da linearidade da adsorção, sendo valor  $n = 1$  isoterma linear,  $n < 1$  isoterma desfavorável e  $n > 1$  isoterma favorável (SADAF *et al.*, 2014).

O valor de  $K_F$  nos revela que com o aumento da temperatura ocorre o aumento da capacidade de adsorção, como observado neste estudo, em que o aumento na temperatura dos experimentos (20, 30 e 40 °C), resulta em um aumento na adsorção do corante pelo  $BM_{LS}$ .

KEZERLE *et al.* (2018) estudaram a adsorção dos corantes Azul de Metileno e Vermelho do Congo em  $BM$ , e observaram que os dados experimentais foram melhor descritos pelo modelo de Freundlich, assim como neste trabalho.

Na Figura 12 estão representados os dados experimentais de equilíbrio, bem como os dados previstos pelos modelos de Langmuir e Freundlich nas diferentes temperaturas estudadas.

Figura 12 - Isotermas de adsorção do corante de Corante DB251 em diferentes temperaturas a) 20 °C b) 30 °C c) 40 °C ( $C_0 = 50$  á 500 mg/L,  $m_{BM_{LS}} = 0,50$  g,  $V = 50$  mL, 150 rpm e pH 5,3).



Nas três temperaturas avaliadas os dados experimentais foram melhor descritos pelo modelo de Freundlich, que apresenta 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 as capacidades máximas de adsorção ( $q_{máx}$ ) apresentadas pela isoterma de Langmuir, o BM removeu 13,10, 18,36, e 16,52  $\text{mg g}^{-1}$  nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C, respectivamente.

### 5.3 Ensaio de Dessorção

#### 5.3.1 Saturação do Material Adsorvente para Dessorção

Para a avaliação da dessorção, se faz necessário a saturação do  $\text{BM}_{\text{LS}}$ , originando o Bagaço de Malte Impregnado, denominado  $\text{BM}_{\text{I}}$ . Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros utilizados na impregnação do  $\text{BM}_{\text{LS}}$  com o corante DB 251.

Tabela 8 – Parâmetros utilizados na impregnação do  $\text{BM}_{\text{I}}$  com corante DB251 (tempo de contato 24h, pH 5,3, 30 °C, 150 rpm)

Parâmetros	Valor
Massa do $\text{BM}_{\text{LS}}$ (g)	200,06
Concentração Inicial do Corante ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1003,46
Concentração Final do Corante ( $\text{mg L}^{-1}$ )	533,33
Remoção (%)	46,85
$q_{\text{eq}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	11,75

A remoção do corante durante a impregnação foi de 46,85 %, correspondendo a uma quantidade de corante adsorvida de 11,75  $\text{mg g}^{-1}$ . De acordo com a isoterma de Freundlich a 30 °C o valor estimado de  $q_{\text{eq}}$ , para uma  $c_{\text{eq}}$  533,33  $\text{mg L}^{-1}$ , seria de 17,22  $\text{mg g}^{-1}$ . Entretanto, a quantidade de corante impregnada no  $\text{BM}_{\text{I}}$  foi menor indicando que o tempo de contato de 24 h não foi suficiente para atingir o equilíbrio.

Na Figura 12, são apresentadas os aspectos visuais do  $\text{BM}_{\text{LS}}$  antes e após a impregnação ( $\text{BM}_{\text{I}}$ ) com o corante DB 251.

Figura 12 - Aspectos visuais do bagaço de malte (a) e (b)  $\text{BM}_{\text{LS}}$  e (c) e (d)  $\text{BM}_{\text{I}}$   
(a) (b)



Nas Figuras 12a e 12b observa-se que o  $BM_{LS}$  é composto basicamente pela casca e tecidos fibrosos em camadas internas proveniente, provavelmente, do embrião do grão. Na Figura 12c observa-se o  $BM_I$  com coloração azulada proveniente da adsorção do corante e na Figura 12d a coloração é mais intensa na parte interna da casca, indicando que o corante DB251 tem maior afinidade pelos compostos presentes nesta parte do grão.

### 5.3.2 Determinação do Agente Eluente

Na Tabela 9 são apresentadas as eficiências da dessorção do corante DB251 utilizando soluções de NaOH e NaCl de diferentes concentrações. Pode-se observar que as soluções salinas não foram eficientes na retirada do corante da superfície do  $BM_I$ , obtendo os menores percentuais de dessorção. As soluções básicas foram as que apresentaram maior eficiência de dessorção, na qual a solução de NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  foi a que obteve maior desempenho, retirando

75,30% do corante adsorvido. Assim, esta solução foi escolhida como agente eluente para os ensaios de dessorção.

Tabela 9 - Eficiência (%) da dessorção do corante DB251 utilizando soluções básicas e de sal de diferentes concentrações (tempo de contato 24h, 30 °C, 150 rpm)

Solução Eluente	Concentração mol L <sup>-1</sup>	pH das Soluções	Eficiência de Dessorção (%)
NaOH	1	13,61	20,39
	0,1	12,96	22,26
	0,05	12,88	25,40
	0,01	12,35	67,16
	0,005	11,96	75,30
	0,001	11,24	33,28
NaCl	1	5,43	2,33
	0,1	6,39	1,71
	0,01	7,41	6,12

FILIPKOWSKA e RODZIEWICZ (2011) avaliaram ciclos de adsorção/dessorção de 4 corantes reativos (amarelo 84, vermelho 11, preto 5 e preto 8) em Quitosana, obtiveram condições favoráveis em pH 12 para a dessorção.

SAID *et al.* (2013) estudaram o efeito do pH (2,5 a 11) na dessorção de dois corantes diretos (amarelo direto 12 e vermelho direto 8) impregnados no bioissorvente bagaço de cana pré-tratado com ácido propionico. Os autores observaram que a dessorção é favorecida com o aumento do pH do meio, sendo que os melhores resultados foram obtidos em pH 10 a 11, para ambos os corantes estudados. A recuperação do bagaço tratado contaminado com o corante vermelho direto 81 e corante amarelo direto 12 foi de aproximadamente de 75% e 35%, respectivamente. O menor percentual encontrado para o corante amarelo direto 12 foi associado a forte ligação formada entre o corante e o bioissorvente.

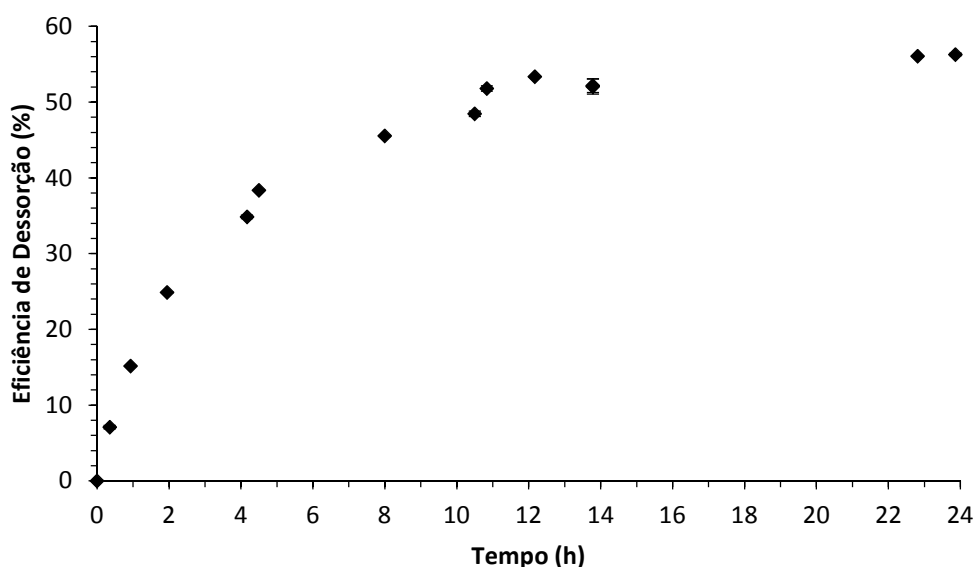
SZYGULA *et al.* (2008) estudaram a dessorção do corante reativo preto 5 pelo bioissorvente quitosana, um resíduo da indústria alimentícia. Avaliou-se a dessorção em diferentes eluentes: água destilada, etanol e soluções ácidas, alcalinas e salinas de concentração 0,01 mol L<sup>-1</sup>. As soluções alcalinas foram mais

eficientes na dessorção, sendo a solução eluente de NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  a mais eficiente, dessorvendo 84% do corante reativo adsorvido na quitosana saturada.

### 5.3.3 Cinética de Dessorção do Corante

Na Figura 13 é apresentada a eficiência de dessorção do corante DB 251 adsorvido no  $\text{BM}_I$ , em função do tempo usando a solução do eluente NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 13 - Eficiência de dessorção com solução do eluente NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , pelo  $\text{BM}_I$ , em função do tempo na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $m_{\text{BM}_I} = 0,50 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$  e  $150 \text{ rpm}$ ).



Para a dessorção do corante o tempo de equilíbrio foi de aproximadamente 11 horas, mostrando que o processo de dessorção é mais rápido que o de adsorção (24 h a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a eficiência de dessorção foi de 51,81 %.

Na Tabela 10, estão apresentados os parâmetros cinéticos e os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), estimados pelos modelos para a dessorção do  $\text{BM}_I$  em solução eluente de NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ .



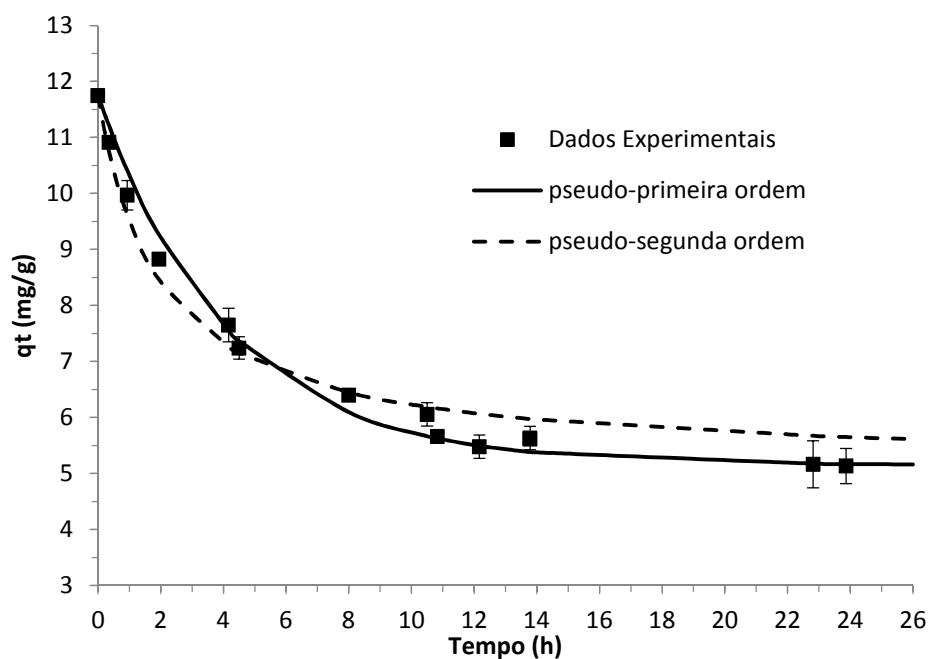
dessorção do corante DB251 na biomassa de  $BM_I$  em Solução NaOH  
 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  ( $m = 0,50 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$  e  $150 \text{ rpm}$ )

Modelo	Parâmetros	30 °C
Pseudo - Primeira Ordem	$q_{eq \text{ exp}}$	$5,15 \pm 0,02$
	$k_1$ (1/min)	$0,24 \pm 0,01$
	Função Objetivo	0,82
	$R^2$	0,987
Pseudo - Segunda Ordem	$k_2$ (g/mg min)	$0,08 \pm 0,01$
	Função Objetivo	1,88
	$R^2$	0,971

Nos modelos cinéticos estudados, observa-se maior valor de  $R^2$  e menor valor da Função Objetivo para o modelo de Pseudo – Primeira Ordem, sendo o modelo que melhor representou os dados experimentais.

A quantidade retida de corante DB 251 no  $BM_I$ , em solução eluente de NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , em função do tempo, na temperatura de  $30 \text{ °C}$  é apresentada na figura 14.

Figura 14 - Quantidade retida de corante DB251 no  $BM_I$  em solução eluente de NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , em função do tempo na temperatura de  $30 \text{ °C}$  ( $BM_I = 0,50 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$  e  $150 \text{ rpm}$ )



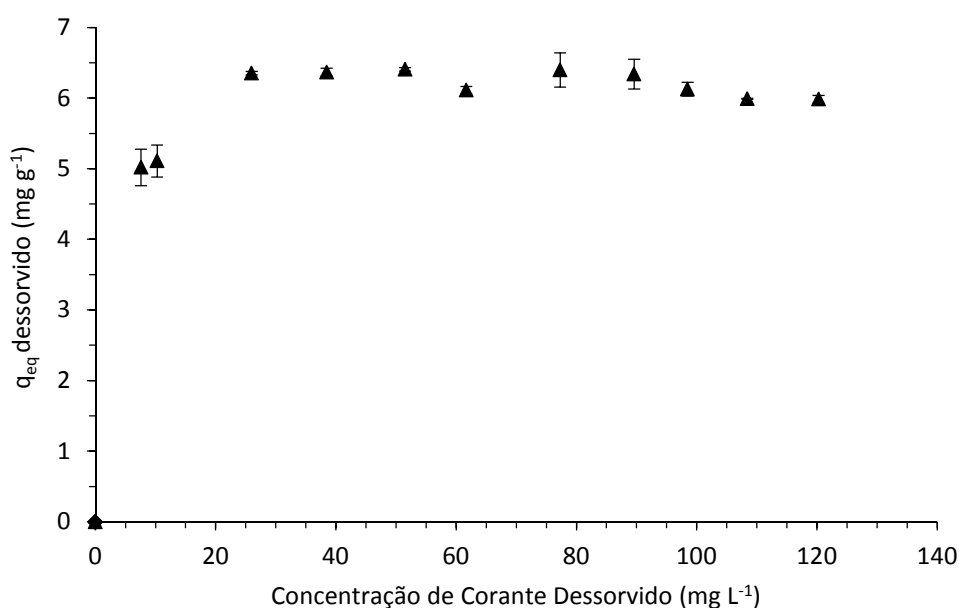
O modelo de pseudo-primeira ordem representou melhor os dados experimentais de dessorção do corante do que o modelo de pseudo-segunda ordem.

FATMA et al. (2018) estudaram a cinética de dessorção do carvão ativado com alumina impregnado com o Corante Vermelho MX-5B, obtendo o maior valor de  $R^2$  para o modelo de pseudo-primeira ordem, sendo este o modelo que melhor representou os dados experimentais.

### 5.3.4 Isoterma de Dessorção do Corante

A isoterma de dessorção do  $BM_I$ , em solução eluente de NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  é mostrada na Figura 15.

Figura 15 - Isoterma de dessorção do  $BM_I$  em solução eluente de NaOH  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , na temperatura a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $BM_I = 0,50 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$  e  $150 \text{ rpm}$ )

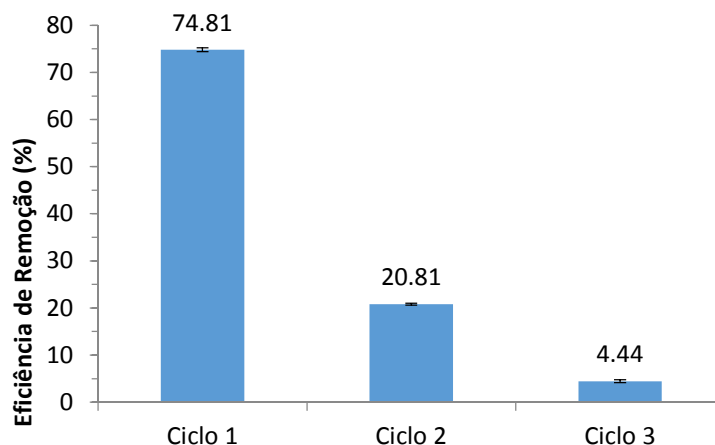


A partir das concentrações de equilíbrio de  $26 \text{ mg L}^{-1}$  a quantidade de corante dessorvida permaneceu constante e equivalente a  $6,23 \text{ mg g}^{-1}$  (53 %).

### 5.3.5 Ciclos de Adsorção/Dessorção

Na Figura 16, são apresentadas as eficiências de remoção do corante DB 251 no  $BM_{LS}$  nos ciclos de adsorção/dessorção.

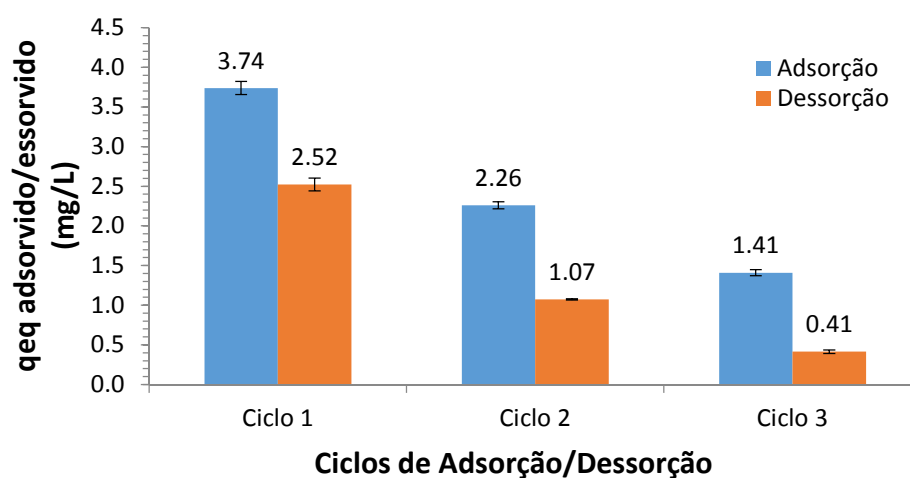
Figura 16 – Eficiência (%) de remoção do corante DB 251 no  $BM_{LS}$  nos ciclos de adsorção/dessorção.



Observa-se que a remoção do corante foi alta para o 1º ciclo, diminuindo consideravelmente nos ciclos 2 e 3. Esse comportamento indica que, ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção, a biomassa vai perdendo sua capacidade de adsorção.

Na Figura 17 estão apresentadas a quantidade acumulada de corante adsorvida e a quantidade de corante dessorvida nos ciclos de adsorção/dessorção.

Figura 17 - Quantidade acumulada de corante adsorvida e a quantidade de corante dessorvida nos ciclos de adsorção/dessorção ( $m_{BMLS} = 1,0 \text{ g}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $150 \text{ RPM}$ )



Adsorção:  $V_{DB\ 251} = 100 \text{ mL}$ ,  $C_{0\ DB\ 251} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,3, tempo de contato de 24 h  
 Dessorção:  $V_{NaOH} = 100 \text{ mL}$ ,  $C_{0\ NaOH} = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 12,1, tempo de contato de 12h

No primeiro ciclo de adsorção/dessorção, a concentração final do corante foi de 13,05 mg L<sup>-1</sup> e a quantidade de corante removida foi de 3,74 mg g<sup>-1</sup>. Este valor é próximo ao valor de  $q_{eq}$  estimado pela isoterma de Freundlich para aquela concentração de corante ( $q_{eq} = 3,82$  mg g<sup>-1</sup>). Nessa etapa de dessorção, obteve-se uma eficiência de 67,5 %, permanecendo retido no BM<sub>LS</sub> 1,22 mg g<sup>-1</sup>.

No segundo ciclo, houve uma diminuição na capacidade de adsorção do BM<sub>LS</sub>, adsorvendo 1,04 mg g<sup>-1</sup> que, somado a quantidade de corante que não foi dessorvida do 1º ciclo resultou em 2,26 mg g<sup>-1</sup>. Na dessorção desse ciclo, a eficiência foi de 47,5 % e a quantidade de corante que permaneceu adsorvido no BM<sub>LS</sub> foi de 1,19 mg g<sup>-1</sup>.

No terceiro ciclo, a capacidade de adsorção do BM<sub>LS</sub> foi ainda menor, adsorvendo 0,22 mg g<sup>-1</sup> que, somado a quantidade de corante que não foi dessorvida do 2º ciclo ficou em 1,41 mg g<sup>-1</sup>. Nesse ciclo, a eficiência de dessorção foi de 29,5 % e a quantidade de corante que permaneceu adsorvido foi de 1,00 mg g<sup>-1</sup>.

Assim, percebe-se que a quantidade de corante que não foi possível remover do BM<sub>LS</sub> ficou em média foi de 1,14 mg g<sup>-1</sup>. Desta forma, o corante ligado ao adsorvente por interações fortes não foi capaz de ser dessorvido devido a alterações irreversíveis que ocorrem entre o adsorvato e o adsorvente. Somente àquelas moléculas que interagem fracamente foram capazes de serem dessorvidas.

Os resultados dos ciclos de adsorção/dessorção em batelada indicaram que o BM<sub>LS</sub> pode ser reutilizado no processo de adsorção. Entretanto mais estudos de ciclos de adsorção/dessorção em sistema contínuo são necessários para verificar maior viabilidade da reutilização do BM<sub>LS</sub> para a adsorção do corante DB 251.

FILIPKOWSKA e RODZIEWICZ (2011) estudaram ciclos de adsorção/dessorção da Quitosana, para 4 corantes reativos, e observaram que a eficácia é diminuída nos ciclos subsequentes, associando essa diminuição, a solução eluente usada para a dessorção, onde a solução passa a ocupar os sítios ativos antes ocupados pelos corantes.

## 6. CONCLUSÃO

A capacidade do uso de  $BM_{LS}$  para a remoção do Corante DB 251 foi estudada, incluindo estudos de adsorção e dessorção. Na adsorção observou-se que o pH inicial da solução influenciou pouco na remoção do corante no intervalo de pH 4 a 10, com o  $q_{eq}$  variando em torno de  $5,6 \text{ mg g}^{-1}$ .

A capacidade de biossorção do  $BM_{LS}$  foi favorecida com o aumento da temperatura. O equilíbrio foi estabelecido a partir de 15 h para a temperatura de  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e 24 h para as temperaturas de  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , com remoção do corante de  $46,28 \%$  à  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $82,26 \%$  a  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e de  $86,31 \%$  a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . O modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a  $0,9458$ , e valor menor de Função Objetivo para as três temperaturas estudadas ( $20, 30 \text{ e } 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

A capacidade máxima de adsorção do DB 251 pelo  $BM_{LS}$  foi de  $13,10, 18,36 \text{ e } 16,52 \text{ mg g}^{-1}$ , nas temperaturas de  $20, 30 \text{ e } 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. O modelo de isoterma de adsorção que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio foi o de Freundlich, um modelo empírico que descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas.

Na dessorção, a solução de  $\text{NaOH } 0,005 \text{ mol L}^{-1}$  obteve maior eficiência, sendo selecionada como agente eluente para os ensaios de dessorção. Na dessorção do corante o tempo de equilíbrio foi atingido em 11 horas de contato, apresentando uma eficiência de dessorção de  $51,81 \%$ .

O modelo de Pseudo – Primeira Ordem foi o modelo que melhor descreveu os dados experimentais de dessorção do corante. Na isoterma de dessorção a partir da concentração de  $26 \text{ mg L}^{-1}$  a quantidade de corante dessorvida se manteve em torno de  $6,23 \text{ mg g}^{-1}$  ( $53 \%$ ).

Diante dos resultados obtidos temos que o  $BM_{LS}$  é um bom adsorvente quando estudado na remoção do corante DB 251, podendo ser utilizado em até dois ciclos de adsorção/dessorção. O processo mostrou-se uma alternativa interessante para o uso em tratamento de efluentes têxteis, uma vez que se trata do reaproveitamento de um subproduto industrial derivado do processo de fabricação da cerveja.

## 7. REFERÊNCIAS

ABBAZ, M.; AZOUGARH, Y.; BENAFQIR, M.; LHANAFI, R. S.; EL ALEM, N. **The removal and desorption of two toxic dyes from aqueous solution by hydroxylated hematite sand: Kinetics and equilibrium.** Journal of Water Sciences & Environment Technologies, n.1, 2018, p. 305-314.

ABRAHANT, E. N. **Dyes and Their Intermediates.** London: Edward Arnold Ltd, 1977.

AHMED F.; DEWANI R.; PERVEZ M. K.; MAHBOOB S. J.; SOOMRO S. A. **Non-destructive FT-IR analysis of mono azo dyes.** Bulgarian Chemical Communications, v. 48, n.1, 2016, p. 71 – 77.

AKSU, Z. **Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling.** Biochemical Engineering Journal, v.7, 2001, p. 79–84.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. **A química do processamento têxtil.** Química nova, v.19, n. 3, 1996, p. 320-330.

ALIMOHAMMADI, Z.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N. **Desorption of reactive red 198 from activated Carbon prepared from walnut shells: Effects of temperature, Sodium carbonate concentration and organic solvent dose.** Advances in Environmental Technology 3, 2016, p. 137-141.

ALPENDURADA, M. F. **Avaliação da eficiência das ETAR'S na remoção de corantes azosulfonados usados na indústria têxtil: um caso real.** Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, 2002.

AUSTRALIAN GOVERNMENT. **Department of health and Ageing office of the Gene Technology Regulator.** The Biology of Hordeum vulgare , 2008.

BRÁNYIK, T.; VICENTE, A.A.; CRUZ, J.M.M.; TEIXEIRA, J.A. **Continuous primary fermentation of beer with yeast immobilized on spent grains – The effect of operational conditions.** *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, v.62, 2004, p.29-34.

Cajusul Empório Natural. Disponível em:

< <https://cajusulemporio.com.br/cereais/110-cevada-em-grao.html>> Acesso em: 25 nov. 2018.

CASTANHO, M; MALPASS, G. R. P; MOTHEO, A. J. **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis.** *Química Nova*, v.29, n.5, 2006, p.983- 989.

CERQUEIRA, A; RUSSO, C; MARQUES, M. R. C. **Electroflocculation For Textile Wastewater Treatment.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.26, n.4, 2009, p.659-668.

CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F. **Carbon Adsorption Handbook.** Ann Arbor Science, 1 Ed, 1978.

CONTRERAS, E.; SEPÚLVEDA, L.; PALMA C. **Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions.** *International Journal of Chemical Engineering*, 2012.

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

CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review,** *Bioresour. Technol.* V.97, 2006, p. 1061–1085.

CRINI, G.; BADOT, P. M.; **Progress in. Polymer.** Science, n. 33, 2008, p. 399-447.

DANESHVAR, E.; VAZIRZADEH, A.; NIAZI, A.; KOUSHA, M.; NAUSHAD, M.; BHATNAGAR, A. **Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling.** Journal of Cleaner Production, n. 152, 2017, p. 443–453.

DINESH, M.; PITTMAN, C. U. **Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water – A review.** Journal of Hazardous Material B137, 2006, p. 762-811.

DRAGONE, G.; MUSSATTO, S. I.; SILVA, J. B. D. **A.Use of concentrated worts for high gravity brewing by continuous process: new tendencies for the productivity increase.** Food Science and Technology, n. 27, 2007, p. 37-40.

FATMA, P.L.H.; RIYANTI, F.; SEPRIANI, W. **Desorption and Re-Adsorption of Procion Red MX-5B Dye on Alumina-Activated Carbon Composite.** Indonesian Journal of Chemistry, n.18, 2018, p. 222 – 228.

FICHA TÉCNICA DE SEGURANÇA DO PRODUTO QUÍMICO – FISPQ: Domingos Araújo Neto, Corantes e Produtos Químicos. Disponível em: <[http://www.daneto.com.br/components/com\\_pedidos/docs/Azul%20Marinho%20Indo%20sol%20SF-BL%20p%20250.pdf](http://www.daneto.com.br/components/com_pedidos/docs/Azul%20Marinho%20Indo%20sol%20SF-BL%20p%20250.pdf)> Acesso em: 25 nov. 2018.

FIGUEIREDO, S.A.; BOAVENTURA, R.A.; LOUREIRO, J.M. **Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental.** Separation and Purification Technology, n. 20, 2000, p. 129-141.

FILIPKOWSKA U., RODZIEWICZ J. **Cyclic sorption and desorption of reactive dyes onto chitosan beads.** Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives, n. 1051, 2011, p. 71–78.

FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. **Water, wastewater and waste management in brewing industries.** Journal of Cleaner Production, n. 14, 2006, p. 463-471.



FONTANA, K. B., CHAVES, E.S., SANCHEZ, J.D.S., WATANABE, E.R.L.R., PIETROBELLI, J.M.T.A., LENZI, G.G. **Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, n. 124, 2016, p. 329-336.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry** v. 57, p. 385, 1906.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis.** *Química nova*, v. 23, n. 1, p.71-78, 2000.

GUPTA, V.K., SUHAS. **Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal - A Review.** *Journal of Environmental Management*, n. 90, 2009, p. 2313-2342.

GUPTA, V.K.; JABRIAL, F. **Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres.** *Carbohydr. Polym.*, v. 66, p. 43-54, 2006.

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

HO, Y.S.; MCKAY, G., **Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat.** *Water Air and Soil Pollution*, v.158, n.1, 2004, p.77-97.

HUIGE, N.J.. Brewery by-products and effluents. In: HARDWICK, W.A. (ed.). *Handbook of Brewing*. New York: Marcel Dekker, 1994. p.501-550.

IMMICH, A.P.S.; SOUZA, S.M.A.G.U.; SOUZA, A.A.U. **Adsorption of Remazol Blue RR from textile effluents using *Azadirachta indica* leaf powder as an alternative adsorbent.** *Adsorption Science & Technology* 27, 2009, p. 461-478.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.: **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 1. ed. São Paulo: IMESP.2008. p. 94-97.

JAIKUMAR, V.; KUMA, K. S.; PRAKASH, D. G. **Biosorption of acid dyes using spent brewery grains: Characterization and modeling**. International Journal of Applied Science and Engineering v.7, 2009, p.115–125.

JUCHEN, P. T.; PIFFER, H. H.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; PALÁCIO, S. M.; ZANETTE, J. C. **Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies**. Journal of Environmental Chemical Engineering, n. 6, 2018, p. 7111-7118.

KANAUCHI, O., MITSUYAMA K., ARAKI, Y. **Development of a functional germinated barley foodstuff from brewer's spent grain for the treatment of ulcerative colitis**. J Am Soc Brew Chem, n. 59, 2001, p. 59–62.

KANCHI, S.; BISETTY K.; KUMAR G.; SABELA M. I. **Robust adsorption of Direct Navy Blue-106 from textile industrial effluents by *bio-hydrogen fermented waste* derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies**. Arabian Journal of Chemistry, n. 10, 2017, p. 3084-3096.

KARIM, A. B.; MOUNIR, B.; HACHKAR, M.; BAKASSE, M.; YAACOUBI, A. **Adsorption/desorption behavior of cationic dyes on Moroccan clay: equilibrium and mechanism**. Journal of Materials and Environmental Sciences, v. 8, n. 3, 2017, p. 1082-1096.

KEZERLE, A., VELIĆ, N., HASENAY, D., KOVAČEVIĆ, D. **Lignocellulosic Materials as Dye Adsorbents: Adsorption of Methylene Blue and Congo Red on Brewers' Spent Grain**. Croatica CT Chemica, n. 91, 2018, p. 53-64

KUNZE, W. **Technology, Brewing and Malting**. International Edition. Berlin, VLB, 1996.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society** v.40, p.1361, 1918.

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

LIMITED, Kirin Holdings Company. Kirin. 2018. Disponível em: <<https://www.kirinholdings.co.jp/english/>>. Acesso em: 19 nov. 2018.

LIÑAN-MONTES, A.; PARRA-ARCINIEGA S. M.; GARZA-GONZÁLEZ M. T.; GARCÍA-REYES, R. B.; SOTO-REGALADO E.; CERINO-CÓRDOVA F.J. **Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, n.115, 2014, p.751-758.

LIU N.; WANG, H.; WENG, C.; HWANG C. **Adsorption characteristic of Direct Red 23 azo dye onto powdered tourmaline**. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S.; *Quimica Nova* 1996, 19, 221.

LOW, K.S.; LEE, C.K.; LIEW, S.C. **Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain**. *Process Biochemistry*, n.36, 2000, p. 59–64.

MALL, I.D., SRIVASTAVA, V.C., AGARWAL, N. K. **Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses**. *Dyes and Pigments*, n.69, 2006, p. 210-223.

MARTINS, V.M.R; RODRIGUEZ, M.A.. **Produção e tecnologia de cereais: processo de maltagem da cevada..Jornada de lúpulos e Cervejas: novas oportunidades de negócio**. Bragança: Instituto Politécnico de Bragança. Dez. 2015. Cap.4,p. 37-51.

MASEL, R. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. Wiley Series in Chemical Engineering. 1996.

MAYER, F. D. ; CASTELLANELLI, C.; HOFFMAN, R. **Geração de Energia Através da Casca de Arroz: Uma análise Ambiental: Em Anais do XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção (XXVII ENEGEP)**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2007.

McCABE, Warren. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. (2003) – **Applied statistics and probability for engineers**, 6th ed. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-20454-4

MOREIRA, S. de A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. **Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju**, Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 7, 2009, p. 1717-1722.

MUSSATO, S.I.; DRAGONE, G.; ROBERTO I.C. **Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications**. Journal of Cereal Science, n. 43, 2006, p. 1-14.

MUSSATO, S.I.; ROBERTO I.C. **Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain**. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, n. 81, 2006, p. 268-274.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIN, M.T.S. **Processo UV/H<sub>2</sub>O como Pós Tratamento para Remoção de Cor e Polimento Final em Efluentes Têxteis**. Química Nova. v.35, n.5, 2012.

OFOMAJA, A.E.; HO, Y.S. **Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent.** *Dyes Pigments*, v. 74, 2007, p. 60-66.

OSCIK, J.; COOPER, I.L. **Adsorption.** John Wiley & Sons, 1982.

POLLOCK, J. R. **Brewing Science.** London: Academic Press Inc, 1996.

REGALBUTO, J.R., ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation,** University of Illinois, Chicago, 2004.

REINOLD, M.R. **Manual Prático de Cervejaria,** 1. ed. São Paulo: ADEN Editora e Comunicações Ltda, 1997.

ROBERTSON, J. A.; I'ANSON, K. J. A.; TREIMO, J.; FAULDS, C. B.; BROCKLEHURST, T. F.; EIJSINK, V. G. H.; WALDRON, K. W. **Profiling brewers' spent grain for composition and microbial ecology at the site of production.** *Food Science and Technology*, n. 43, 2010, p.890-896.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process,** John Wiley & Sons, New York, 1984, p. 432 p.

SADAF, S.; BHATTI, H. N.; NAUSHEEN S.; NOREEN, S. **Potential use of low-cost lignocellulosic waste for the removal of Direct Violet 51 from aqueous solution: equilibrium and breakthrough studies.** *Contamination Toxicology*, n. 66, 2014, p. 557-571.

SAEED, M.; NADEEM, R.; YOUSAF, M. **Removal of industrial pollutant (Reactive Orange 122 dye) using environment-friendly sorbent *Trapa bispinosa's* peel and fruit.** *International Journal of Environmental Science and Technology*, n.12, 2015, p.1223-1234.

SAID, A. E.A.; ALY, A. A. M.; EL-WAHAB, M. M. A.; SOLIMAN, S. A. E.; EL-HAFEZ, A. A. A.; HELMEY, V.; GODA, M. N. **An Efficient Biosorption of Direct Dyes from Industrial Wastewaters Using Pretreated Sugarcane Bagasse**. Energy and Environmental Engineering, n. 1, 2013, p. 10-16.

SANTOS, D.M., BUKZEM, A.L., ASCHERI, D.P.R., SIGNINI, R., AQUINO, G.L.B. **Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain**. Carbohydrate Polymers, n. 131, 2015, p. 125-133.

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, 2008, p. 9-16.

SANTOS, M.S.; RIBEIRO, F.M. **Cervejas e Refrigerantes**. CETESB, São Paulo. P.58. 2005.

SARICI-OZDEMIR, C. **Adsorption and Desorption Kinetics behaviour of Methylene Blue onto Activated Carbon**. Physicochem Problems of Mineral Processing, n. 48, 2012, p. 441-454.

SILVA, J. P.; SOUSA, S. GONÇALVES, I.; PORTER, J. J.; FERREIRA-DIAS, S. **Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains**. Separation and Purification Technology, n. 40, 2004, p. 309–315.

SOUZA, A.A.U. de, MELO, A.R., PESSOA, F.L.P., SOUZA, S.M. de G.U. de. **The modified water source diagram method applied to reuse of textile industry continuous washing water**. Resources, Conservation and Recycling. V.54, 2010, p. 1405-1411.

SOUZA, A.A.U.; MELO, A.R.; SOUZA, S.M.A.G.U. **Re-utilisation conditions of wastewaters from textiles industries, resources**. Conservation and Recycling, n. 49, 2006, p. 1-13.

SZYGULA, A., GUIBAL, E., RUIZ, M.; SASTRE, A.M.. **The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, n. 330, 2008, p. 219-226.

THOMAS W.J.; CRITTEDEN B. **Adsorption T. and Design**. Elsevier Science & Technology Books, 1998.

TOWNSLEY, P.M. **Preparation of commercial products from brewer's waste grain and trub**. MBAA Technical Quarterly, v.16, 1979, p.130-134.

TSCHOPE, E.C. **Microcervejarias e Cervejarias. A História, a Arte e a Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Aden Editora e Comunicações Ltda, 2001, p.223

VENKATARAMAN, K.;**The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes; Academic Press; New York, Vol. VII (1974)**

VENTURINI, W.G. CERADA, M.P. **Biotecnologia Industrial: Biotecnologia em alimentos**. São Paulo: Blucher, 2013. Cap. 4, p.91-143.

VIEIRA, A. A. & BRAZ, J. M. **Bagaço de cevada na alimentação animal**. Revista eletrônica nutitime. V.6, nº 3, 2009, p. 973-974.

WANG, Z.R.; QIAO, S.Y.; LU, W.Q. et al. **Effects of enzyme supplementation on performance, nutrient digestibility, gastrointestinal morphology, and volatile fatty acid profiles in the hindgut of broilers fed wheat-based diets**. Poultry Science, v.84, 2005, p.875-881.

YALÇIN, E.; ÇELİK, S.; AKAR, T.; SAYIM, I.; KOKSEL, H. **Effects of genotype and environment on b-glucan and dietary fiber contents of hull-less grown in Turkey**. Food Chemistry, v.101, 2007, p.171-176.