

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ALANA CAROLINE FRANCISKIEVICZ

**REMOÇÃO DE CORANTE POR BIOSORVENTE EM COLUNA DE  
LEITO FIXO: MODELAGEM E SIMULAÇÃO.**

FRANCISCO BELTRÃO  
JUNHO, 2018.

ALANA CAROLINE FRANCISKIEVICZ

**REMOÇÃO DE CORANTE POR BIOSSORVENTE EM COLUNA DE  
LEITO FIXO: MODELAGEM E SIMULAÇÃO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenheiro Química.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Batista de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin

FRANCISCO BELTRÃO

JUNHO, 2018



**TERMO DE APROVAÇÃO**  
**Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2**

**Remoção de corante por biossorvente em coluna de leito fixo:  
modelagem e simulação.**

por

Alana Caroline Franciskievicz

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 8 horas e 0 min., do dia 15 de junho de 2018, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho Aprovado.

Banca Avaliadora:

---

**Prof. Dr. André Zuber**  
Coordenador do Curso

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Batista de Souza**  
Professora Orientadora

---

**Prof. Dr. Caiton Zanini Brusamarello**  
Membro da Banca

---

**Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin**  
Professor Coorientador

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michele Di Domenico**  
Professora do TCC

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

## **AGRADECIMENTOS**

Não poderia deixar de agradecer primeiramente aos meus pais, Rozane e Sergio, por todo apoio, incentivo e ensinamentos durante toda a minha vida.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Batista de Souza pela orientação, apoio e ensinamentos essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao coorientador Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin pelas inúmeras discussões, sugestões e contribuições para a realização deste trabalho.

À todos os Professores do curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão, pelos ensinamentos diários essenciais para minha formação.

À todos os amigos e colegas, que seguiram comigo até aqui e aos que tive o prazer de conhecer durante todo esse ciclo de aprendizado.

À Microcervejaria Schaf Bier pelo bagaço de malte cedido para a elaboração deste projeto.

Por fim, à todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização e conclusão deste trabalho.

## RESUMO

FRANCISKIEVICZ, Alana Caroline. Remoção de corante por biossorvente em coluna de leito fixo: modelagem e simulação. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

A indústria têxtil apresenta um dos mais elevados índices de consumo específico de água por unidade de massa de produto, gerando efluente rico em corantes. Dentre os métodos de remoção de corantes destaca-se a adsorção. Porém, sua aplicação em escala industrial requer adsorventes disponíveis em grandes quantidades e cuja aplicação seja economicamente viável. Sob tal motivação, o presente trabalho visou investigar a utilização de bagaço de malte como biossorvente alternativo na remoção do corante têxtil Neolan Preto WA em coluna de leito fixo que, devido a complexidade de projeto, verifica-se a importância de modelos matemáticos. Primeiramente, realizou-se o preparo do biossorvente por secagem a 60°C durante 24 horas, moagem e peneiramento. Realizou-se a caracterização do bagaço de malte por análises de teor de cinzas, teor de umidade, teor de matéria volátil, teor de carbono fixo, ponto de carga zero, microscopia eletrônica de varredura (MEV), isotermas de adsorção de dessorção de N<sub>2</sub> (BET/BJH) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Verificou-se que as melhores condições para a remoção do corante ocorreram em pH=8 e tamanho de partículas entre 48-60 mesh. Realizou-se estudos de equilíbrio de adsorção em batelada, onde constatou-se que o modelo de Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, com capacidade máxima de adsorção igual a 64,34 mg/g. Além disso, realizou-se estudos cinéticos em batelada onde constatou-se que o modelo de Pseudo-Segunda Ordem representa melhor os dados experimentais, com tempo de equilíbrio de 25 horas. O modelo matemático foi obtido por balanços de massa diferenciais do corante nas fases líquida (efluente) e sólida (adsorvente) sendo que no caso da fase sólida, utilizou-se o modelo da Isoterma de Langmuir e de Isoterma de Freundlich para formar os dois modelos testados. Por meio dos dados experimentais de biossorção em coluna de leito fixo de 10 cm de altura obteve-se tempo de saturação do biossorvente de 6 horas. Por fim, concluiu-se que o modelo que melhor descreve a adsorção do corante Neolan Preto WA por bagaço de malte em coluna de leito fixo é o que considera a Isoterma de Langmuir para descrever a concentração de corante na fase sólida, bem como a dispersão axial, sendo a capacidade máxima de adsorção obtida no ajuste de 527,36 mg/g.

**Palavras-chave:** Biossorção. Bagaço de malte. Efluente têxtil.

## ABSTRACT

FRANCISKIEVICZ, Alana Caroline. Dye removal by biosorption in fixed-bed column: mathematical modeling and simulation. Completion of course work (Bachelor's of Science Degree in Chemical Engineering), Technological Federal University of Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

In the textile industry large volumes of water are consumed, resulting in wastewater rich in dyes. Adsorption is widely used to dye removal. However, it requires big amounts of adsorbent and it need to be economically viable to be used in industrial scale. The main objective of this study was to investigate Neolan Black WA textile dye biosorption onto malt bagasse and propose a fixed-bed column's mathematical model. First of all, the malt bagasse was dried at 60°C during 24 hours, crushed and sieved. The biosorbent characterization was done by ash, humidity, volatile matter and fixed carbon content, scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> adsorption/desorption (BET/BJH) and isotherms infrared spectroscopy (FTIR). The optimal conditions of biosorption set at pH=8 and particle size 48-60 mesh. In the equilibrium isotherm, the Langmuir model adjusted the experimental results with a best correlation coefficient and a maximum adsorbed quantity of 64,34 mg/g. The pseudo-second order model adjusted the experimental results with a best correlation coefficient and a equilibrium time of 25 hours. The mathematical model was obtained by differential balances in liquid phase (wastewater) and solid phase (biosorbent), using Langmuir and Freundlich Isotherms to describe the quantity adsorbed in the solid phase. Experimental data was obtained by biosorption in a 10 cm fixed-bed column and biosorbent saturation was achieved in 6 hours. Finally, it was concluded that the mathematical model whose use Langmuir Isotherm to describe the quantity of Neolan Black WA adsorbed in the solid phase, as well as axial dispersion, report the best experimental fitting data and a maximum adsorbed quantity of 527,36 mg/g.

**Keywords:** Biosorption. Malt bagasse. Textile wastewater.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura das isotermas de adsorção (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). .9	
Figura 2 - Relação entre a zona de adsorção em leito fixo e a curva de ruptura (adaptado de CURBELO, 2002). .... 13	
Figura 3 - Fórmula estrutural do corante têxtil Neolan Preto WA (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2017). .... 15	
Figura 4 - Peneiras utilizadas durante o peneiramento do bagaço de malte seco. ... 18	
Figura 5 - Esquema da coluna de leito fixo. .... 25	
Figura 6 - Volume de controle em uma coluna de leito fixo (LUZ, 2012). .... 27	
Figura 7 - Massa de bagaço de malte em função do tamanho de partícula. .... 31	
Figura 8 - pH inicial versus pH final para a solução de NaCl 0,01 N. .... 33	
Figura 9 - pH inicial versus pH final para a solução de NaCl 0,1 N. .... 33	
Figura 10 - Microscopia de varredura eletrônica para o bagaço de malte com aumento de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 1500 vezes. .... 36	
Figura 11 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o bagaço de malte. .... 37	
Figura 12 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 2 em $\lambda=564,5$ . .... 41	
Figura 13 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 4 em $\lambda=567,5$ . .... 41	
Figura 14 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 6 em $\lambda=567,5$ . .... 41	
Figura 15 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 8 em $\lambda=566,5$ . .... 42	
Figura 16 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 10 em $\lambda=563,5$ . .... 42	
Figura 17 - Efeito do pH e velocidade de agitação na remoção de corante (28-32 mesh). .... 43	
Figura 18 - Efeito do tamanho das partículas na remoção de corante (pH 8). .... 44	
Figura 19 - Remoção de corante em função do tempo (0,125 g e 0,180 g de biossorvente). .... 44	
Figura 20 - Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem para a biossorção do corante Neolan Preto WA para diferentes massas de bagaço de malte. .... 45	

Figura 21 - Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem para a biossorção do corante Neolan Preto WA para diferentes massas de bagaço de malte.....	45
Figura 22 - Ajuste dos dados experimentais as isothermas de Langmuir e Freundlich. .....	47
Figura 23 - Curva de ruptura para a coluna de leito fixo de 10 cm de altura.....	49
Figura 24 - Comparação entre o modelo 1 considerando o termo difusivo e desconsiderando o termo difusivo. ....	51
Figura 25 - Perfil de concentração da fase líquida em função do tempo.....	52
Figura 26 - Perfil de concentração na fase líquida em função da posição no leito....	52
Figura 27 - Perfil de concentração na fase sólida em função do tempo.....	53
Figura 28 - Perfil de concentração na fase sólida em função da posição no leito. ....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados das análises imediatas em base úmida e em base seca.....	32
Tabela 2 - Resultados obtidos através das isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/BJH) para o bagaço de malte. ....	35
Tabela 3 - Atribuições referentes aos números de onda obtidos por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. ....	38
Tabela 4 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e ph 2.....	39
Tabela 5 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e ph 4.....	39
Tabela 6 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e ph 6.....	39
Tabela 7 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e ph 8.....	40
Tabela 8 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e ph 10.....	40
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos para bioadsorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte. ....	46
Tabela 10 - Parâmetros e coeficientes de correlação obtidos para as isothermas de adsorção.....	48
Tabela 11 - Parâmetros dos modelos testados e respectivos valor-p e erro quadrático médio (MSE). ....	49

## LISTA DE SÍMBOLOS

$q_i$	Massa de "i" adsorvida por massa de adsorvente (mol/kg)
$q_{eq}$	Quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mol/kg)
$K_1$	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $h^{-1}$ )
$K_2$	Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (kg/mol h)
$q_0$	Capacidade máxima de adsorção da coluna (mg/g)
$k_T$	Constante de Thomas (L/mg.min)
$C_0$	Concentração inicial (mg/L)
$C_t$	Concentração de equilíbrio (mg/L) no instante de tempo t (min)
$Q$	Vazão volumétrica (L/min)
$m$	Massa de adsorvente na coluna (g).
$t$	Tempo de adsorção (h)
$C_i$	Concentração de "i" na fase fluida ( $mol/m^3$ )
$C_s$	Concentração de "i" no seio da fase fluida ( $mol/m^3$ )
$z$	Direção axial (m)
$n_{i,f}$	Mols de "i" na fase fluida (mol)
$N_{i,z}$	Fluxo molar de "i" na direção axial ( $mol/m^2 h$ )
$\varepsilon$	Porosidade
$A$	Área da seção transversal ( $m^2$ )
$n_{i,s}$	Mols de "i" na fase sólida (mol)
$V$	Volume ( $m^3$ )
$r$	Raio (m)
$\rho_s$	Massa específica do adsorvente ( $kg/m^3$ )
$\theta$	Angulo
$D_{i,M}$	Difusividade molecular de "i" ( $m^2/h$ )

$v_z$	Velocidade intersticial do fluido (m/h)
$q_{i0}$	Massa inicial de "i" adsorvida por massa de adsorvente (mol/kg)
$C_{i0}$	Concentração mássica inicial de "i" na fase fluida (mol/m <sup>3</sup> )
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
$K_L$	Constante de interação adsorvente/adsorvato (m <sup>3</sup> /mol)
$C_e$	Concentração de equilíbrio em solução (mol/m <sup>3</sup> )
$K_F$	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $mg^{1-\frac{1}{n}} (g^{-1}) L^{\frac{1}{n}}$ )
$1/n$	Constante relacionada à heterogeneidade da superfície
$m_1$	Massa do cadinho vazio
$m_2$	Massa do cadinho e amostra antes do aquecimento
$m_3$	Massa do cadinho e amostra seca após o aquecimento
$\alpha$	Nível de significância do teste de normalidade

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
2.1 OBJETIVO GERAL .....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	5
3.1 ADSORÇÃO .....	5
3.1.1 Adsorventes .....	6
3.1.2 Biossorventes .....	7
3.1.3 Equilíbrio de adsorção .....	8
3.1.4 Cinética de adsorção .....	11
3.1.5 Adsorção em leito fixo .....	12
3.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES .....	15
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	17
4.1 SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE .....	17
4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE .....	17
4.3 TRITURAÇÃO E PENEIRAMENTO .....	17
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE .....	18
4.4.1 Teor de umidade .....	19
4.4.2 Matéria Volátil .....	19
4.4.3 Cinzas .....	20
4.4.4 Teor de Carbono Fixo .....	20
4.4.5 Ponto de carga zero .....	20
4.4.6 Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> (BET/BJH) .....	21
4.4.7 Morfologia (MEV) .....	22
4.4.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ....	22
4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	22

4.6 TESTES PRELIMINARES .....	23
4.6.1 Influência do pH e agitação .....	23
4.6.2 Influência da granulometria.....	24
4.7 TESTE CINÉTICO .....	24
4.8 ISOTERMAS .....	24
4.9 TESTES EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	25
4.10 SOLUÇÃO NUMÉRICA E VALIDAÇÃO.....	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>31</b>
5.1 PENEIRAMENTO .....	31
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE.....	31
5.2.1 Análises imediatas.....	31
5.2.2 Ponto de carga zero.....	33
5.2.3 Isotherma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> (BET/BJH) .....	34
5.2.4 Morfologia (MEV) .....	35
5.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ....	36
5.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	38
5.4 TESTES PRELIMINARES .....	42
5.4.1 Influência do pH e velocidade de agitação .....	42
5.4.2 Influência da granulometria.....	43
5.5 TESTE CINÉTICO .....	44
5.6 ISOTERMAS .....	47
5.7 TESTES EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	48
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>56</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>63</b>

ANEXO A - Rotina em Scilab® para obter os parâmetros dos modelos propostos para a adsorção do corante Neolan Preto WA EM bagaço de malte em coluna de leito fixo, por meio de ajuste não linear.....	63
--	----

## 1. INTRODUÇÃO

O setor industrial é o segundo maior consumidor de recursos hídricos em todo o mundo, sendo que a indústria têxtil apresenta um dos mais elevados índices de consumo específico por unidade de massa de produto (cerca de 117 L/kg de tecido) dependendo das fibras e dos métodos utilizados (TOLEDO, 2004 apud. PAGAN, 2011). Estima-se que a indústria têxtil consuma cerca de 15% do total de água consumido por todo o setor industrial (TOLEDO, 2004 apud. PAGAN, 2011).

A água utilizada nas etapas de tingimento e acabamento converte-se em um efluente rico em corantes têxteis, que são de difícil degradação natural. Este efluente requer tratamento eficaz para evitar contaminações, pois causa poluição visual de corpos d'água e alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente o processo de fotossíntese, explica Kunz et. al. (2002). A produção mundial de corantes é estimada em cerca de 1 milhão de toneladas por ano, estando comercialmente disponíveis mais de 100.000 tipos de corantes (SHALABY et. al., 2016).

Com o aumento da rigidez das leis ambientais, as empresas vêm buscando se adaptar e buscar métodos eficazes de remoção de corantes, amenizando os impactos gerados ao meio ambiente. Várias técnicas de tratamento para remoção de corantes têxteis são conhecidas atualmente, tendo como exemplo a floculação, oxidação, eletrólise, processos oxidativos avançados. Dentre estes destaca-se a adsorção, pela sua alta eficiência típica de remoção, flexibilidade e fácil aplicação (RIBEIRO et. al., 2014).

A aplicação da adsorção em escala comercial requer adsorventes disponíveis em grandes quantidades e cuja aplicação seja economicamente viável (RUTHVEN, 1984). Porém, os adsorventes mais utilizados, como é o caso do carvão ativado, apresentam custo relativamente elevado devido às perdas durante sua recuperação, cerca de 10 a 15% do material inicial. Além disso, o preço de reativação custa em torno de 50 a 60% do valor do produto virgem (AWWA, 2011; MWH, 2012 apud. COCENZA, 2014).

Desta forma, o desenvolvimento de pesquisas sobre a utilização de novos materiais adsorventes têm sido estimulado. Com base na literatura, observa-se a

crescente utilização de materiais alternativos que apresentem elevada eficiência e baixo custo, principalmente resíduos de produção agrícola e industrial, pois além de possibilitar sua reutilização, ainda viabiliza o tratamento de efluentes, amenizando os danos ambientais. Exemplos incluem: biossorventes a partir de casca de arroz (SHALABY, 2016), sabugo de milho (ROCHA et. al., 2014), entre outros resíduos industriais, tais como partículas cerâmicas (JELIĆ et. al., 2017) ou bagaço de malte (FONTANA et. al., 2016).

A Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CERVBRASIL) estima que, em 2014, foram produzidos cerca de 14 bilhões de litros de cerveja, sendo que são gerados cerca de 14 a 20 kg de bagaço de malte a cada 100 litros de cerveja produzida (SANTOS e RIBEIRO, 2005). Devido a quantidade de resíduo gerado, o bagaço de malte apresenta potencial para ser utilizado como biossorvente.

O processo de adsorção em colunas de leito fixo apresenta algumas vantagens sobre o sistema batelada, pois possibilita operação contínua através de ciclos de adsorção-dessorção e, geralmente, apresentam maiores capacidades de adsorção, tratando grandes volumes de efluentes (MARIN et. al. 2014). Por outro lado, o projeto de uma coluna de leito fixo é um tanto complexo, verificando-se assim a importância dos modelos matemáticos no projeto deste processo de separação, pois estes reduzem os custos de implantação de tal operação, pois a validação dos modelos pode ser realizada por meio de levantamento de dados experimentais em escala laboratorial (BORBA, 2006).

Marin et. al. (2014) afirmam que a modelagem matemática e a simulação computacional são ferramentas fundamentais no desenvolvimento e avaliação de um processo, possibilitando o projeto, o aumento de escala (scale-up) e a otimização de equipamentos. Além disso, o emprego de modelos adequados auxiliam na compreensão do fenômeno, identificando os mecanismos relevantes no processo.

Sob tal motivação, o presente trabalho visa investigar a utilização de bagaço de malte como biossorvente alternativo na remoção do corante têxtil Neolan Preto WA em coluna de leito fixo. Segundo Thomas e Crittenden (1998), este processo é mecanicamente mais simples que outros, tais como aqueles baseados no uso de coluna de leito fluidizado. Entretanto, opera em estado transiente, sendo

necessário o desenvolvimento e/ou a utilização de ferramentas computacionais para a determinação de parâmetros e formulação do modelo que descreve o processo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de remoção do corante têxtil Neolan Preto WA utilizando bagaço de malte como material biossorvente alternativo, por biossorção em leito fixo. Além disso, representar a dinâmica de remoção por meio de modelagem e simulação.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o adsorvente por meio de análises físico-químicas (análise imediata, espectroscopia FTIR e MEV, adsorção de BET-BJH e ponto de carga zero);
- Investigar a influência do pH, tamanho de partícula e agitação na remoção do corante Neolan Preto WA por meio de testes em batelada;
- Estudar o equilíbrio de adsorção do adsorvente e comparar com os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich com o objetivo de determinar os parâmetros de adsorção do corante;
- Estudar a cinética de adsorção do adsorvente e comparar com modelos teóricos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Investigar o comportamento do processo de biossorção na remoção do corante Neolan Preto WA em coluna de leito fixo;
- Desenvolver um modelo computacional que represente adequadamente as curvas de rupturas do sistema de adsorção do corante Neolan Preto WA e validar este modelo com dados experimentais obtidos em coluna de leito fixo.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente tópico apresenta o levantamento bibliográfico sobre corantes utilizados na indústria têxtil e sobre a adsorção como alternativa de tratamento dos efluentes gerados, abordando aspectos importantes em seu estudo, como a utilização de resíduos agroindustriais como biossorventes, cinética e isothermas de adsorção, adsorção em coluna de leito fixo e curva de ruptura.

#### 3.1 ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como uma operação de transferência de massa, que se utiliza da habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et. al., 2014). Como os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é o adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Historicamente, a primeira utilização conhecida do processo de adsorção data de 3750 a.C. pelos Egípcios e Sumérios, que utilizaram carvão para redução de minérios de cobre, zinco e estanho para a fabricação de bronze. Desde então, várias aplicações baseadas na intuição foram reconhecidas até que em 1788, Lowitz se baseou em estudos para utilizar carvão na descoloração de soluções de ácido tartárico (INGLEZAKIS, 2006).

Em relação à natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em fisissorção e quimissorção. A fisissorção ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície do adsorvente são maiores que entre as próprias moléculas do fluido e envolve apenas interações moleculares fracas (forças de Van der Waals), com baixa especificidade, calor de adsorção abaixo de 10 kcal/mol, ocorrendo em toda a superfície

adsorvente. A quimissorção envolve a formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, com alta especificidade e calor de adsorção (cerca de 20 kcal/mol), ocorrendo apenas nos sítios ativos (RUTHVEN,1984).

Na adsorção, há uma série de resistências à transferência de massa, mais especificamente resistência à difusão externa e interna. A resistência à difusão externa ocorre em uma fina película que envolve a partícula adsorvente, a qual possui espessura suficientemente pequena para admitir perfil linear de transferência de massa, sendo influenciada por fatores como a vazão volumétrica. A difusão interna ocorre no interior dos poros até o contato do adsorvato com a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et. al., 2014).

Entre os principais fatores que afetam o processo de adsorção estão as características do adsorvente, como natureza, área superficial e modo de preparo e ativação, pois condiciona os tipos de grupos funcionais presentes em sua superfície; características do adsorvato, como tamanho e peso molecular, polaridade e solubilidade; e por fim a influência das condições operacionais propriedades do adsorvente, a citar temperatura, polaridade do solvente, concentração inicial, pH e a presença de espécies competitivas e impurezas (SCHNEIDER, 2008).

Entre as vantagens da adsorção está a elevada eficiência de remoção, a variedade de adsorventes disponíveis, a possibilidade de instalação do sistema com operação totalmente automática, sendo a instalação e a manutenção um processo simples, e por fim a possibilidade de recuperação de compostos, em alguns casos. As desvantagens são a deterioração da capacidade de adsorção, o comprometimento da eficiência e possível bloqueio dos sítios ativos na presença de macromoléculas e custo relativamente alto, além de necessitar de regeneração (alto consumo de energia) ou de descarte, gerando resíduos (INGLEZAKIS, 2006).

### 3.1.1 Adsorventes

A principal característica observada em um adsorvente é a estrutura dos poros, incluindo o número total de poros, forma e tamanho. Porém, segundo Inglezakis (2006), a porosidade não é considerada uma propriedade intrínseca do sólido pois depende também do tratamento ao qual o material é submetido, podendo

assim ser desenvolvida. A elevada área superficial de um adsorvente determina sua capacidade de adsorção necessária para um processo bem sucedido de separação ou purificação. Os adsorventes podem ter áreas superficiais que variam entre 100 m<sup>2</sup>/g e 3000 m<sup>2</sup>/g, porém, para aplicações práticas, o intervalo é normalmente restrito a cerca de 300-1200 m<sup>2</sup>/g para adsorventes como carvão ativado, explicam Thomas e Crittenden (1998). No caso de biossorventes a porosidade não é tão desenvolvida.

O adsorvente também deve ter boas propriedades mecânicas, como resistência ao atrito, e propriedades cinéticas, ou seja, deve ser capaz de transferir rapidamente a molécula adsorvida aos sítios ativos (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). Outras propriedades como seletividade, área superficial e vida útil também são importantes.

Os adsorventes mais populares são o carvão ativado, a sílica-gel e a alumina por possuírem elevada área superficial por massa. O carvão ativado pode ser produzido a partir dos mais diversos materiais carbonados, como madeira, casca de coco e osso, sendo necessário passar pelas etapas de carbonização e ativação. A sílica-gel é feita a partir de dióxido de silício hidratado e a alumina pode ser extraída ou produzida por óxido e hidróxido de alumínio precipitado (INGLEZAKIS, 2006).

Na maioria das aplicações, o adsorvente deve ser regenerado após o uso e é desejado que essa regeneração seja eficiente, sem que haja danos as propriedades mecânicas e cinéticas.

### 3.1.2 Biossorventes

Diversos resíduos agroindústrias têm sido analisados atualmente quanto a sua eficiência como biossorvente, com o intuito de reutilizar o material e obter um adsorvente de baixo custo para o tratamento de efluentes.

Rocha et. al. (2014) estudaram o desempenho de carvão ativado produzido a partir de sabugo de milho na remoção de fenol. Foram feitos ensaios de adsorção em batelada, para remoção do fenol de soluções aquosas, e ensaio de adsorção em coluna, visando posterior aplicação industrial. Além disso, foram realizados procedimentos de caracterização superficial, como análise em infravermelho (IV) e titulação de Boehm, objetivando a compreensão do mecanismo pelo qual o processo

de adsorção ocorre. Os resultados obtidos por eles demonstraram que o tratamento foi efetivo na produção de um carvão ativado seletivo para remoção de fenol.

Shalaby et. al. (2016) investigaram a utilização de casca de arroz na remoção de corantes e metais e concluíram que a concentração inicial de corantes e a estrutura textural do adsorvente desempenharam papéis importantes na capacidade de adsorção. Além disso, realizaram teste de reutilização que mostrou a facilidade de dessorção de corante com água ligeiramente alcalina (pH=8) indicando estabilidade e possibilidade de reutilização do adsorvente.

Fontana et. al. (2016) estudaram a utilização de bagaço de malte como biossorvente em batelada do corante laranja solimax TGL 182% (OS-TGL), e os resultados mostraram que a cinética de adsorção segue em modelo de pseudo segunda ordem e o Modelo de Langmuir mostrou melhor ajuste. Além disso, o processo de biossorção se mostrou espontâneo e endotérmico e a capacidade de remoção (>95%) não foi afetada pela presença de outros corantes.

### 3.1.3 Equilíbrio de adsorção

Quando o adsorvato é posto em contato com a superfície do adsorvente, a adsorção ocorrerá até que o equilíbrio seja atingido, ou seja, até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante, sendo assim possível determinar a capacidade de adsorção (NASCIMENTO et. al., 2014). A relação entre a concentração da fase fluida e quantidade adsorvida fornece a Isoterma de Equilíbrio de adsorção. Segundo Luz (2012), Isotermas de Equilíbrio de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, se a remoção requerida pode ser obtida e fornecem informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a remoção do contaminante, além de uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá. As isotermas são características para um determinado sistema a uma temperatura particular.

As isotermas de adsorção podem ter uma das cinco formas mostradas na Figura 1. Todas são observadas na prática, porém, segundo Thomas e Crittenden (1998), as formas mais comuns são a I, II e IV. Uma propriedade inerente das isotermas do tipo I é que a adsorção é limitada ao preenchimento de uma única

monocamada de adsorvato na superfície adsorvente e são observadas para a adsorção de gases em sólidos microporosos cujos tamanhos dos poros não são muito maiores do que o diâmetro molecular do adsorvato. As isotermas de Tipo II não apresentam limite de saturação podendo ocorrer em multicamadas. Além disso, o adsorvente possui tamanhos de poros distintos (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Nas isotermas do tipo III observa-se um aumento constante na capacidade de adsorção com o aumento da pressão, tendo como principal característica a forte interação existente entre as moléculas do adsorvato e a camada adsorvida, que é maior do que a interação deste com a superfície do adsorvente, explica Curbelo (2002). As isotermas do tipo IV são caracterizadas pelo fenômeno da histerese, ou seja, a curva de dessorção apresenta um valor da quantidade adsorvida menor do que a curva da adsorção para um mesmo valor de pressão relativa em equilíbrio, numa situação típica de irreversibilidade termodinâmica (CURBELO, 2002). Por fim, as isotermas do tipo V são semelhantes às isotermas de tipo III em pressões relativas baixas, porém, um ponto de inflexão é atingido, aproximando-se de um limite de saturação assim como a pressão parcial também aumenta (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

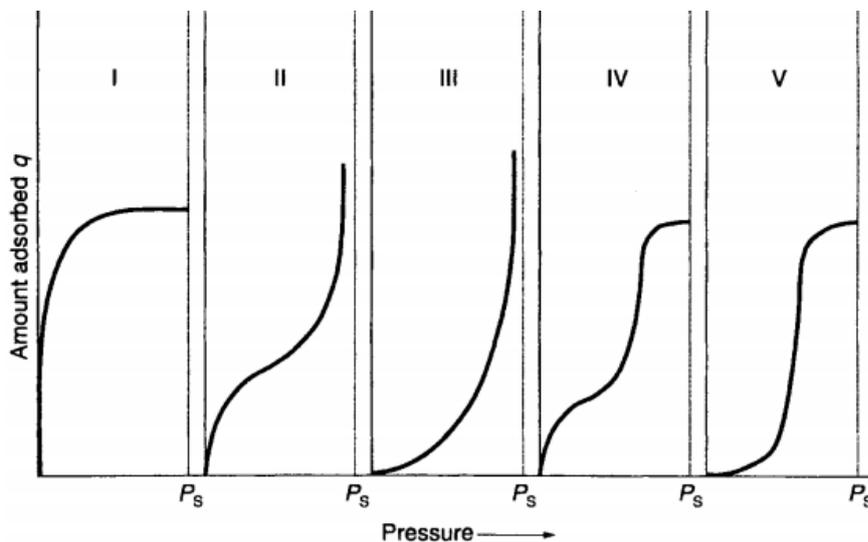


Figura 1 - Estrutura das isotermas de adsorção (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

As isotermas de Langmuir e de Freundlich são as mais utilizadas para descrever sistemas monocomponentes. Ambos são modelos teóricos baseados em hipóteses que simplificam o sistema.

### 3.1.3.1 *Isoterma de Langmuir*

Segundo Nascimento et. al. (2014), as hipóteses assumidas neste modelo são:

- Número definido de sítios ativos, os quais possuem energia equivalente;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas;
- Adsorção em monocamada, sendo que cada sítio só pode comportar uma molécula adsorvida.

A equação 3.1 representa a Isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916 apud. NASCIMENTO et. al., 2014):

$$q_i = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

onde  $q_i$  (mg/g) é a quantidade adsorvida na fase sólida,  $q_{max}$  (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção,  $K_L$  (m<sup>3</sup>/mg) é a constante de interação adsorvente/adsorvato e  $C_e$  (mg/m<sup>3</sup>) a concentração do adsorvato no equilíbrio.

### 3.1.3.2 *Isoterma de Freundlich*

Freundlich foi um dos primeiros a propor um modelo com características empíricas que equacionava a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, podendo ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e com adsorção em multicamada (CIOLA (1981) e MCKAY (1996) apud. NASCIMENTO et. al. (2014)). O modelo de Freundlich é dado pela equação 3.2:

$$q_i = K_F C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

onde  $q_i$  é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g),  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $mg^{1-\frac{1}{n}}(g^{-1})L^{\frac{1}{n}}$ ),  $C_e$  a concentração de equilíbrio em solução (mg/m<sup>3</sup>) e  $1/n$  a constante relacionada à heterogeneidade da superfície. Por meio da análise do valor da constante  $n$ , é possível determinar se a adsorção é favorável ou não. Valores de  $n > 1$  indicam adsorção favorável e  $n < 1$  adsorção desfavorável (CURBELO, 2002).

### 3.1.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do adsorvato, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvente, do adsorvato e do sistema experimental (RUTHVEN, 1984). Utiliza-se modelos cinéticos representados por equações matemáticas para realizar a análise do perfil de adsorção. Neste estudo serão analisados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898 apud. HO, 2006) e pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999).

A cinética de pseudo-primeira ordem é descrita pela equação 3.3:

$$\frac{dq_i}{dt} = K_1(q_{eq} - q_i) \quad (3.3)$$

A equação 3.3 pode ser reescrita em sua forma linearizada, como mostra a equação 3.4:

$$\log(q_{eq} - q_i) = \log q_{eq} - \frac{K_1}{2,303} t \quad (3.4)$$

A cinética de pseudo-segunda ordem é descrita pela equação 3.5:

$$\frac{dq_i}{dt} = K_2(q_{eq} - q_i)^2 \quad (3.5)$$

A forma linear da equação 3.5 é dada pela equação 3.6:

$$\frac{t}{q_i} = \frac{1}{K_2 q_{eq}} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (3.6)$$

Onde:

$q_i$  = quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

$q_{eq}$  = quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$K_1$  e  $K_2$  = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente;

$t$  = tempo de adsorção (h).

### 3.1.5 Adsorção em leito fixo

Na adsorção em leito fixo, a concentração na fase fluida e na fase sólida variam com o tempo e com a posição no leito. Inicialmente, a transferência de massa ocorre próximo a entrada do leito, pois é o local onde primeiro há contato entre a fase fluida e o adsorvente. Passado algum tempo, o adsorvente próximo a entrada do leito atinge a saturação e a zona de transferência de massa se move ao longo do leito, explica McCabe et. al. (2005). Este comportamento pode ser observado na Figura 2.

O desempenho de uma coluna de leito fixo pode ser avaliado pela análise de sua curva de ruptura, ou *Breakthrough*, a qual apresenta a concentração do fluido deixando o leito em função do tempo. Segundo McCabe et. al. (2005), inicialmente a concentração de saída será praticamente zero, como mostra a Figura 2. Em um determinado tempo  $t$ , o sistema atingirá o ponto de ruptura e a concentração de saída irá aumentar rapidamente até o equilíbrio, sendo necessário a troca ou regeneração do leito, pois a adsorção não será mais eficiente.

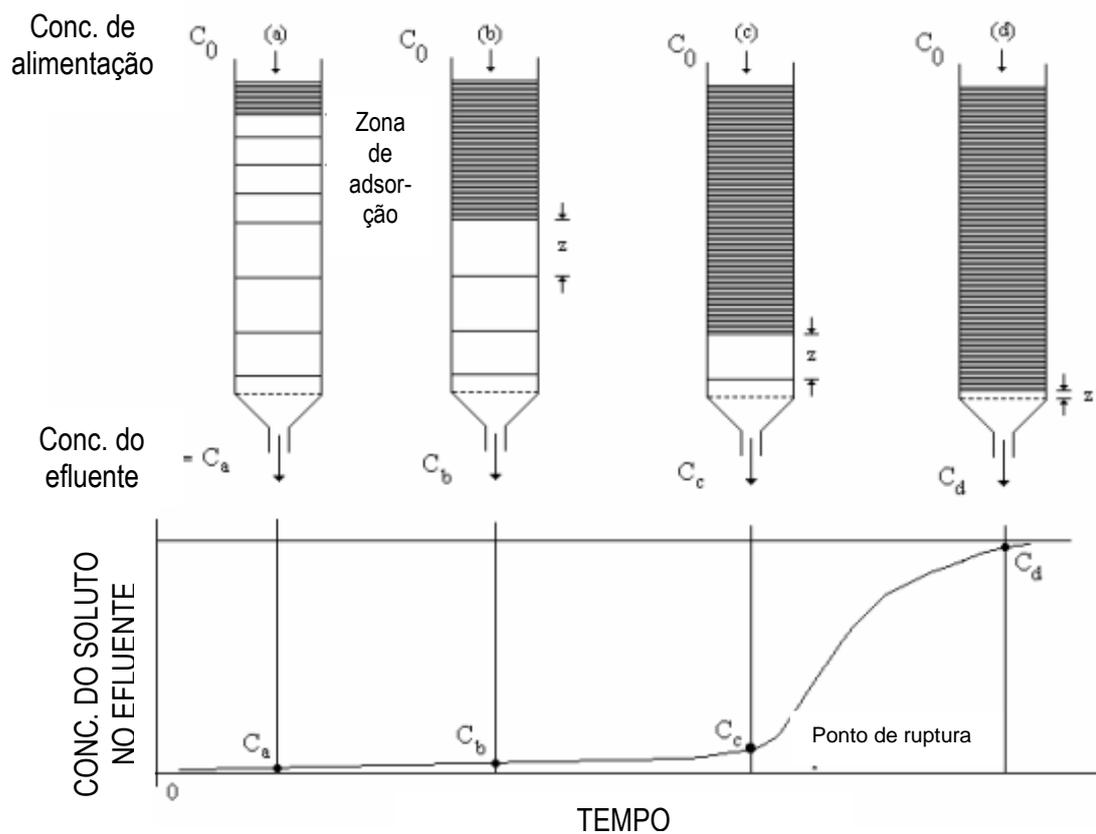


Figura 2 - Relação entre a zona de adsorção em leito fixo e a curva de ruptura (adaptado de CURBELO, 2002).

Leitos fixos de adsorção costumam ser vasos cilíndricos e verticais, para garantir uma boa distribuição de fluxo. Além disso, a direção do fluxo é analisada em relação ao potencial de elevação ou fluidização do leito e em relação ao estado do fluido (líquido ou gás), sendo que, para líquidos, geralmente utiliza-se fluxo ascendente, com velocidade de fluxo suficientemente baixa para evitar flutuação do leito (THOMAS e CRITTENDEN, 2005). O tamanho do leito de adsorção é determinado pelo fluxo e pelo tempo de ciclo desejado, sendo a área de seção transversal geralmente calculada para possibilitar uma velocidade superficial de 0,15 a 0,45 m/s (MCCABE et. al., 2005).

As partículas adsorventes podem ser suportadas de duas maneiras distintas: Utilizando uma série de grades (redes) com malhas sucessivamente menores, ou utilizando um sistema graduado de partículas inertes, explica Thomas e Crittenden (1998).

### 3.2 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes são altamente detectáveis a olho nu devido a sua natureza, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações muito baixas (cerca de 1 ppm) (GUARATINI e ZANONI, 2000). Há vantagens e desvantagens relacionadas a este comportamento, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios. Por outro lado a mudança na coloração facilita a detecção pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais, explica Guaratini e Zanoni (2000).

Os corantes têxteis devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente. Isso explica a grande quantidade de corantes disponíveis no mercado, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARATINI e ZANONI, 2000). Segundo Abrahant (1977) e Venkataraman (1974) (apud. GUARATINI e ZANONI, 2000), os corantes podem ser classificados de acordo com duas características: estrutura química (antraquinona, azo, etc.) e segundo o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, dispersivos, etc.)

As moléculas de corantes utilizados no tingimento das fibras têxteis são compostas basicamente por duas partes, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Atualmente existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes, porém, o grupo mais empregado pertence a família dos azocorantes, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos  $-N=N$  ligados a sistemas aromáticos. Os azocorantes representam cerca de 60 % dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (KUNZ et. al., 2002).

No presente trabalho será utilizado o corante têxtil Neolan Preto WA (Acid Black 52) da empresa Ciba Specialty Chemicals Ltd. (TECHNO COLOR CORPORATION, 2017). Este corante é classificado como ácido e possui massa molecular de 461,38 g/mol (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY

INFORMATION, 2017). A fórmula estrutural deste composto está representada na Figura 3.

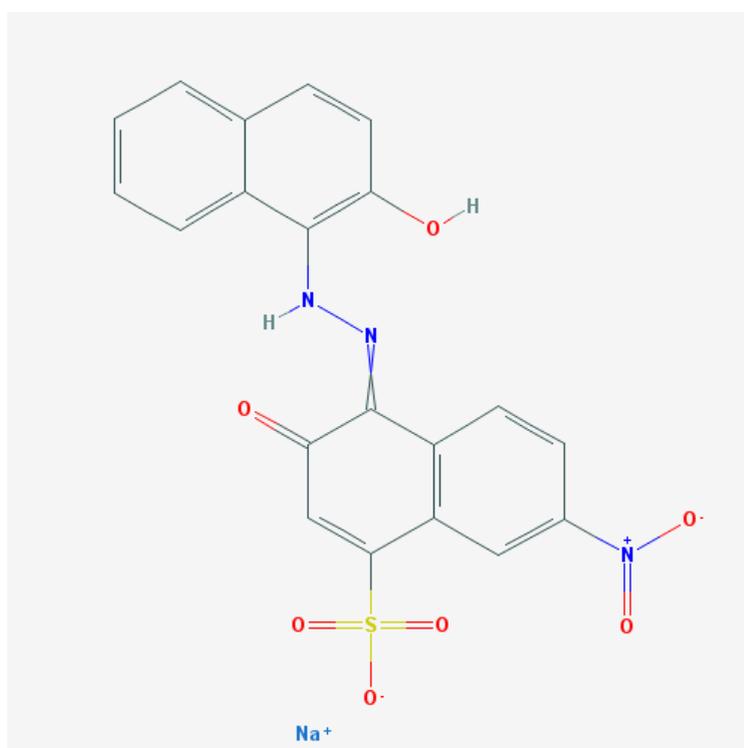


Figura 3 - Fórmula estrutural do corante têxtil Neolan Preto WA (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2017).

### 3.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES

Os modelos matemáticos são usados com a finalidade de diminuir os custos de um projeto, pois os mesmos podem ser validados através da obtenção de dados experimentais em escala laboratorial (BORBA, 2006). O ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático que descreva o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo são as equações diferenciais de balanço de massa para um elemento de volume na coluna de adsorção (RUTHVEN, 1984). Os modelos matemáticos geralmente diferem entre si pela escolha da taxa de adsorção, sendo possível negligenciar ou não a dispersão axial no balanço de massa na fase fluida (BORBA, 2006).

Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica. Quando o objetivo do modelo é determinar apenas o

comportamento de ruptura de uma coluna de adsorção, o uso de modelos simplificados que evitam a necessidade de solução numérica é mais adequado. Porém, estes modelos possuem a limitação de serem úteis apenas para sistemas monocomponentes e são necessárias diversas simplificações para que seja possível a obtenção de soluções das equações diferenciais parciais, tais como a consideração de isoterma linear e negligencia da dispersão axial (CHU, 2004).

O modelo de Thomas é o mais geral e amplamente usado na teoria do desempenho de colunas. Este modelo tem sido aplicado para processos de biossorção onde as limitações de difusão interna e externa são negligenciáveis (SYLVIA et. al. 2018). É comumente aplicado para determinar a capacidade máxima de adsorção da coluna ( $q_0$ ) e é dado pela equação 3.7:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{k_T}{Q} (q_0 \cdot m - C_0 \cdot t) \right]} \quad (3.7)$$

onde  $k_T$  é a constante de Thomas (L/mg.min),  $C_0$  é a concentração inicial (mg/L),  $C_t$  é a concentração de equilíbrio (mg/L) no instante de tempo  $t$  (min),  $Q$  é a vazão volumétrica e  $m$  é a massa de adsorvente na coluna (g).

Ghribi e Chlendi (2011) abordaram o comportamento dinâmico da coluna de adsorção do corante Rodamina B em argila natural pelos modelos de Bohart e Adams, Thomas, Yoon-Nelson e Clark, e concluíram que a região inicial da curva de *breakthrough* foi definida pelo modelo de Adams-Bohart em todas as condições experimentais estudadas, enquanto a descrição completa do avanço foi dada pelos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Clark.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Metodologicamente, este desenvolvimento está estruturado em três etapas sequenciais. Inicialmente, foi realizado o preparo e a caracterização do biossorvente. Em seguida, ensaios de adsorção em batelada com o objetivo de verificar as melhores condições para a adsorção e estudar o equilíbrio e cinética de adsorção. Por fim, realizou-se a modelagem do processo *in-silico* para a coluna de leito fixo, sua implementação e solução numérica. O bagaço de malte foi fornecido pela Schaf Bier, microcervejaria de Francisco Beltrão, Paraná.

### 4.1 SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE

Realizou-se a secagem do bagaço de malte a 60°C durante 24 horas em estufa Deleo. A espessura do material sobre a forma de inox foi de cerca de 1 cm.

### 4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE

Foram preparadas soluções estoque de corante Neolan Preto WA na concentração de 1 g/L. Para utilização do corante nos testes de adsorção, foram preparadas diluições em água destilada.

### 4.3 TRITURAÇÃO E PENEIRAMENTO

Após a secagem, toda a amostra de bagaço de malte seco (860 g) foi triturada utilizando liquidificador doméstico. Em seguida, a amostra foi peneirada em 12 etapas de 10 minutos cada, sob nível de vibrações igual a 50, em peneirador Pavitest I-1016-B. Utilizou-se sete tamanhos diferentes de peneiras Bertel, como mostra a Figura 4. Pesou-se a massa de bagaço contida nas peneiras após cada etapa de peneiramento.

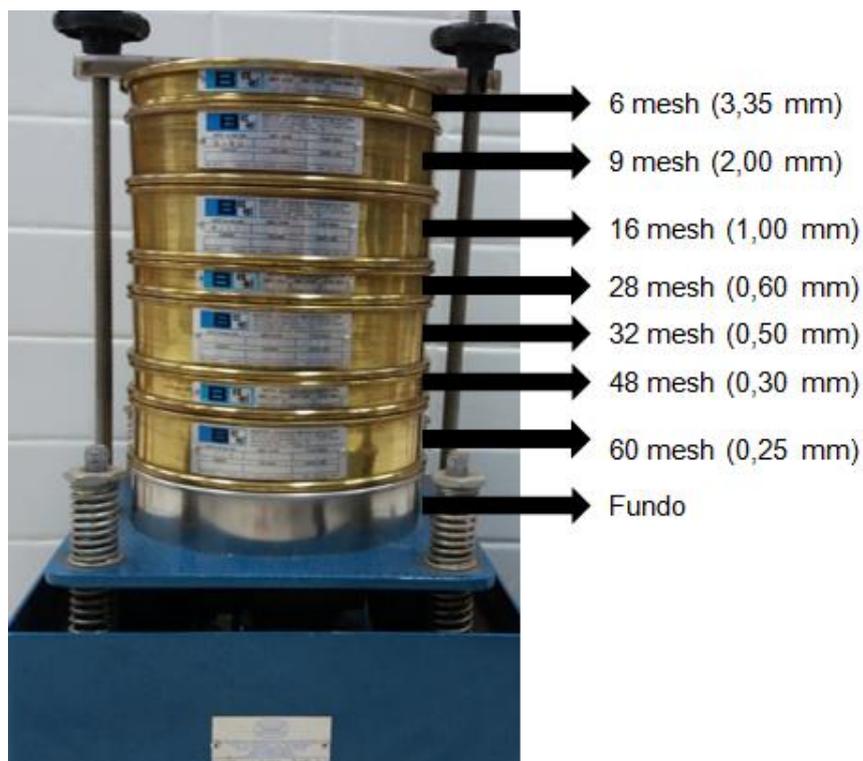


Figura 4 - Peneiras utilizadas durante o peneiramento do bagaço de malte seco.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

Na etapa de caracterização do bioissorvente foram realizadas as análises imediatas, que correspondem ao teor de umidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil e teor de carbono fixo (CEN/TS 14774-1:2004, CEN/TS 15148:2005 e CEN/TS 14775:2004). Além disso, realizou-se o teste de ponto de carga zero com o objetivo de determinar o pH em que a superfície do bioissorvente é neutra (adaptado de VIJAYAKUMAR et. al. (2009) e ZHANG et. al. (2011)).

Por fim, a área superficial específica do bioissorvente foi determinada pelo método BET, a distribuição do tamanho de poros foi obtida utilizando o método BJH, as características morfologia do bioissorvente foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização feita por meio de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

#### 4.4.1 Teor de umidade

Determinou-se o teor de umidade por meio da secagem do material em estufa (Deleo) a 105°C. Utilizou-se amostras de 1,0 g de bagaço de malte previamente seco a 60°C durante 24 horas. Os cadinhos de porcelana utilizados foram previamente calcinados em mufla (2000 F - GP CIENTÍFICA) a 900°C durante 1 hora e em seguida, resfriados até a temperatura ambiente em dessecador. A análise foi realizada em triplicata.

Após 2 horas de secagem, armazenou-se a amostra no dessecador até atingir temperatura ambiente e realizou-se a pesagem. Devido a significativa variação de massa, a amostra foi colocada novamente na estufa sob mesmas condições durante mais 1 hora. Realizou-se nova pesagem e então o material foi seco por mais 1 hora. Em seguida, foi possível observar que a massa se manteve constante em relação a pesagem anterior.

A equação 4.1 relaciona a massa do cadinho vazio ( $m_1$ ), a massa da amostra úmida ( $m_2$ ) e a massa do cadinho com a amostra ao fim da secagem ( $m_3$ ) para obter a umidade da amostra original:

$$Umidade = \frac{(m_1 + m_2 - m_3)}{m_2} \cdot 100 \quad (4.1)$$

#### 4.4.2 Matéria Volátil

O teor de matéria volátil foi determinado por meio da calcinação de amostras de bagaço de malte secas durante 7 minutos em mufla (2000 F - GP CIENTÍFICA) previamente aquecida a 900°C. Utilizou-se tampas nos cadinhos, as quais também foram calcinadas a 900°C anteriormente. As amostras foram resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente para que, em seguida, fossem pesadas. A equação 4.2 fornece o teor de matéria volátil em base seca:

$$Matéria\ volátil = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde  $m_1$  corresponde a massa do cadinho com tampa vazio,  $m_2$  a massa do cadinho com tampa e amostra úmida e  $m_3$  a massa do cadinho com tampa e amostra seca após o aquecimento.

#### 4.4.3 Cinzas

Determinou-se o teor de cinzas por meio da calcinação das amostras a 550°C em mufla (2000 F - GP CIENTÍFICA) durante 4 horas. As amostras foram previamente secas a 105°C até atingirem massa constante e os cadinhos, calcinados a 900°C. Pesou-se as amostras após atingirem temperatura ambiente em dessecador. A equação 4.3 fornece o teor de cinzas em base seca, sendo  $m_1$  a massa do cadinho vazio,  $m_2$  a massa do cadinho com a amostra úmida e  $m_3$  a massa do cadinho e amostra seca após o aquecimento.

$$Cinzas = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (4.3)$$

#### 4.4.4 Teor de Carbono Fixo

O teor de carbono fixo em base seca foi determinado por meio da equação 4.4, que relaciona os teores de umidade, matéria volátil e cinzas previamente obtidos:

$$Carbono\ Fixo\ (\%) = 100 - (Umidade + Matéria\ Volátil + Cinzas) \quad (4.4)$$

#### 4.4.5 Ponto de carga zero

A carga superficial do ponto de carga zero é aquela onde a carga absoluta da superfície do sólido é igual a zero. Para isso, observa-se que o valor de pH mantém-se constante durante a análise. A análise foi realizada em duplicata com metodologia adaptada de Vijayakumar et. al. (2009) e Zhang et. al. (2011).

Primeiramente, preparou-se soluções de cloreto de sódio 0,01 N e 0,1 N diluindo, respectivamente, 0,5448 g e 5,4480 g de NaCl P.A. em água destilada

previamente fervida, com o objetivo de retirar o dióxido de carbono dissolvido. O NaCl utilizado foi seco em mufla a 275°C durante 1 hora.

Distribuiu-se em 10 frascos erlenmeyer 50 mL da solução de NaCl 0,01 N e em mais 10 frascos 50 mL da solução 0,1 N. Adicionou-se soluções de HCl e NaOH em quantidades adequadas para obter os seguintes valores de pH para ambas as soluções: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. Em seguida, adicionou-se 0,1 g de bagaço de malte em cada um dos frascos. Após agitação em Shaker incubadora 4600 - Logen a 150 rpm por 24 horas e temperatura ambiente, fez-se a medida do pH novamente. Anotou-se os valores de pH inicial e final a fim de gerar gráfico para a análise dos resultados.

#### 4.4.6 Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (BET/BJH)

A área superficial específica foi obtida com base na metodologia proposta por Brunauer, Emmett e Teller (1938), conhecida como BET. Segundo esta metodologia, o cálculo da área superficial total do bioissorvente é realizado com base no volume de gás necessário para formar uma monocamada sobre o material a uma determinada pressão (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

O método proposto por Barret, Joyner e Halenda em 1951 e denominado BJH, é utilizado no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios (neste caso com N<sub>2</sub>) com o decréscimo da pressão, explicam Teixeira, Coutinho e Gomes (2001).

A análise utilizada para os métodos BET e BJH é denominada isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e foi realizada na Universidade Federal do Paraná - UFPR, setor Palotina. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome. As amostras foram submetidas a um pré tratamento a 150°C por 3 h sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material.

#### 4.4.7 Morfologia (MEV)

A morfologia superficial do biossorvente foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco. Utilizou-se o equipamento Hitachi - TM3000 com aumento de 100, 500, 1000 e 1500 vezes.

#### 4.4.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro electromagnético para identificar a composição da superfície da amostra. A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (TABORDA, 2009).

No presente trabalho, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que segundo Taborda (2009), é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. A análise foi realizada na Central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, utilizando o equipamento FT-IR Perkin Elmer modelo Frontier.

Utilizou-se 2 mg de amostra na pastilha, sendo a resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , o número de acumulações igual a 32 e a faixa de análise entre  $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Primeiramente, realizou-se a varredura em espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Electron Corporation - Analítica, modelo Aquamate) da solução de corante Neolan Preto WA na concentração de 30 mg/L em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8, 10), nos comprimentos de onda entre 190 e 1000 nm com o objetivo de verificar o comprimento de onda de maior absorbância.

Em seguida, diluiu-se diferentes volumes da solução estoque a 1 g/L para obter-se soluções nas concentrações 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30 e 40 mg/L e ajustou-se o pH utilizando soluções de NaOH e HCl com o auxílio de pHmetro (Del Lab) e agitador magnético (SOLAB, SL 91) para os valores de pH de 2, 4, 6, 8 e 10. Em espectrofotômetro UV-VIS , obteve-se o valor das absorvâncias nos respectivos comprimentos de onda para cada pH determinados durante a varredura. Em seguida, gerou-se as curvas de calibração e as respectivas equações da reta para a absorvância em função da concentração, para os diferentes valores de pH.

#### 4.6 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares incluem a influência do pH, granulometria e nível de agitação.

##### 4.6.1 Influência do pH e agitação

Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar o comportamento da adsorção de corante pelo bioissorvente em diferentes pHs, sendo este adotado nos próximos testes. Para isso, adicionou-se 0,125 g de bagaço de malte com granulometria entre 28 e 32 mesh em 25 mL de solução de corante com concentração igual a 75 mg/L de acordo com a metodologia proposta por Rafael (2016). O pH foi ajustado individualmente para os valores de 2, 4, 6, 8 e 10. As soluções foram mantidas sob agitação a uma velocidade de 150 rpm e 200 rpm e temperatura ambiente em Shaker incubadora 4600 - Logen. O teste foi realizado em duplicata para cada uma das velocidades de agitação.

Após 22 horas, as amostras foram centrifugadas durante 10 minutos a 3600 rpm (Centrífuga Excelsa II - Mod. 206 BL) e as concentrações foram medidas utilizando espectrofotômetro UV-Vis.

#### 4.6.2 Influência da granulometria

Nesta etapa foram utilizados 5 tamanhos de partículas de bagaço de malte: 0,25-0,30; 0,50-0,60; 1,00; 2,00 e 3,35 mm. Foram adicionados 0,125 g de bagaço de malte em 25 mL de solução de corante com concentração inicial de 75 mg/L, de acordo com metodologia proposta por Rafael (2016) e pH ajustado em 8, como definido na análise de influência do pH. As soluções foram mantidas sob agitação a uma velocidade de 150 rpm e temperatura ambiente em Shaker incubadora 4600 - Logen durante 22 horas. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 3600 rpm por 10 minutos e a concentração obtida em espectrofotômetro UV-Vis. O teste foi realizado em duplicata.

#### 4.7 TESTE CINÉTICO

Adicionou-se 25 mL de solução de corante com concentração igual a 100 mg/L em frascos erlenmeyer de 125 mL. O pH das amostras foi ajustado para 8 utilizando solução de NaOH. Em 12 frascos adicionou-se 0,125 g de bagaço de malte 0,25-0,30 mm, e em outros 12 frascos, 0,180 g. As amostras foram mantidas sob agitação em shaker a 150 rpm e temperatura ambiente, sendo retiradas em 12 intervalos de tempo distintos: 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 8; 12; 20; 22; 25 e 30 horas.

Em seguida, cada amostra foi centrifugada a 3600 rpm durante 10 minutos. Fez-se a leitura de absorvância em Espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda de 566,5 nm. A análise foi realizada em duplicata. Os dados experimentais foram ajustados as equação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem linearizados correspondentes as equações 3.4 e 3.6.

#### 4.8 ISOTERMAS

A análise de equilíbrio de adsorção foi realizada variando-se a concentração da solução de corante entre 0 mg/L e 300 mg/L. Em 8 frascos erlenmeyer de 125 mL adicionou-se as soluções de corante com pH ajustado para 8 e 0,125 g de bagaço

de malte 0,25-0,30 mm. As soluções foram mantidas sob agitação de 150 rpm em shaker durante 22 horas em temperatura ambiente.

Por fim, as amostras foram centrifugadas a 3600 rpm durante 10 minutos e realizou-se a medida da absorbância em Espectrofotômetro UV-Vis. A análise foi realizada em duplicata. Os dados experimentais foram ajustados as isothermas de Langmuir e Freundlich, correspondentes as equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

#### 4.9 TESTES EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os testes em coluna de leito fixo foram realizados utilizando um condensador de vidro reto com 1 cm de diâmetro interno, fixado em um suporte universal. Além disso, utilizou-se duas juntas, sendo uma na entrada da coluna e outra na saída, como mostra a Figura 5.

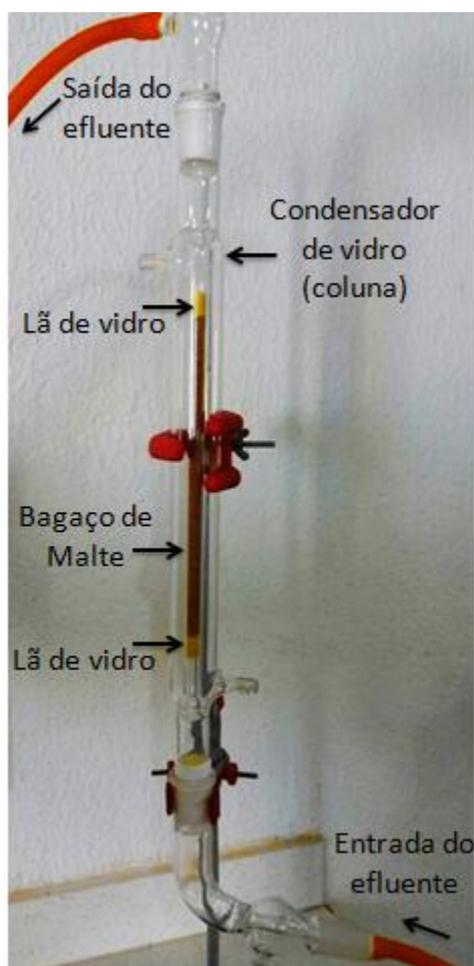


Figura 5 - Esquema da coluna de leito fixo.

O efluente com concentração de 150 mg/L foi bombeado por fluxo ascendente para dentro da coluna a uma vazão de 0,2 L/h utilizando bomba peristáltica Labmaq PS-1. Para empacotamento e fixação do leito de bagaço de malte de 10 cm de altura foi utilizado lã de vidro, conforme apresentado na Figura 5.

#### 4.10 SOLUÇÃO NUMÉRICA E VALIDAÇÃO

O modelo foi obtido por balanços de massa diferenciais do corante nas fases líquida (efluente) e sólida (adsorvente), que descrevem a variação de concentração do soluto em função do tempo e da posição. Para isso, algumas hipóteses serão assumidas:

- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidade do leito constante;
- Não há mudanças nas propriedades físicas do biossorvente, na geometria da coluna, do empacotamento e da fase líquida;
- Coeficiente de transferência de massa constante;
- Equilíbrio termodinâmico na interface sólido\líquido;
- Parede impermeável.

O balanço é realizado em um elemento diferencial  $dz$  e o esquema do sistema em estudo é mostrado na Figura 6, onde  $C_i$  é a concentração mássica da espécie "i" na fase fluida que preenche os poros do adsorvente,  $C_s$  a concentração mássica de "i" no seio da fase fluida,  $q_i$  a massa da espécie "i" adsorvida por massa de adsorvente (LUZ, 2012).

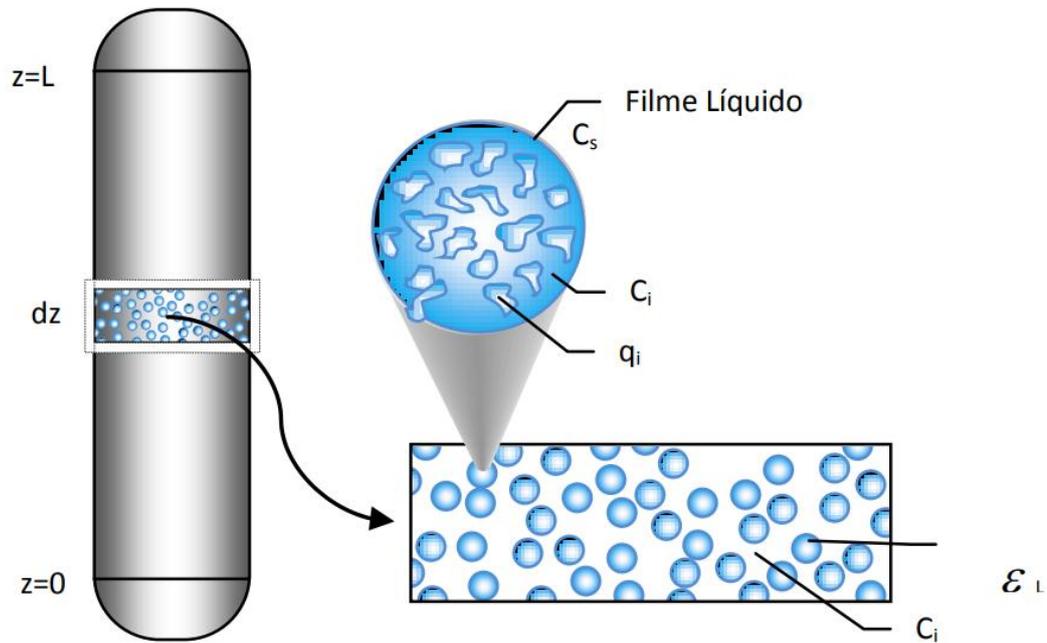


Figura 6 - Volume de controle em uma coluna de leito fixo (LUZ, 2012).

O balanço de massa da espécie "i" para a fase fluida no volume de controle pode ser escrito como:

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} - \text{Remoção} \quad (4.5)$$

$$\frac{dn_{i,f}}{dt} = N_{i,z} \varepsilon dA|_z - N_{i,z} \varepsilon dA|_{z+\Delta z} - \frac{dn_{i,s}}{dt} \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial(C_i \varepsilon dV)}{\partial t} = N_{i,z} \varepsilon dA|_z - N_{i,z} \varepsilon dA|_{z+\Delta z} - \frac{\partial(q_i \rho_s (1 - \varepsilon) dV)}{\partial t} \quad (4.7)$$

Substituindo os elementos diferenciais de área e volume:

$$\frac{\partial(C_i \varepsilon r dr d\theta dz)}{\partial t} = N_{i,z} \varepsilon r dr d\theta|_z - N_{i,z} \varepsilon r dr d\theta|_{z+\Delta z} - \frac{\rho_s \partial(q_i(1 - \varepsilon) r dr d\theta dz)}{\partial t} \quad (4.8)$$

Dividindo pelo elemento diferencial de volume:

$$\frac{\partial(C_i \varepsilon)}{\partial t} = \frac{N_{i,z} \varepsilon|_z}{dz} - \frac{N_{i,z} \varepsilon|_{z+\Delta z}}{dz} - \frac{\rho_s \partial(q_i(1 - \varepsilon))}{\partial t} \quad (4.9)$$

Aplicando o limite quando  $\Delta z \rightarrow 0$  :

$$\frac{\partial(C_i \varepsilon)}{\partial t} = -\frac{\partial(N_{i,z} \varepsilon)}{\partial z} - \frac{\rho_s \partial(q_i(1 - \varepsilon))}{\partial t} \quad (4.10)$$

Considerando a porosidade do leito constante:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\varepsilon \frac{\partial N_{i,z}}{\partial z} - \rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.11)$$

O fluxo total molar da espécie "i" na direção axial ( $N_{i,z}$ ) é expresso por:

$$N_{i,z} = -D_{i,M} \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i v_z \quad (4.12)$$

Substituindo a equação 4.12 na 4.11, obtêm-se o balanço de massa da espécie química "i" na fase fluida:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{i,M} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.13)$$

O termo relativo a variação da concentração na fase sólida em função do tempo pode ser descrito como mostra a equação (4.14):

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (4.14)$$

Além disso, no caso da fase sólida, a equação de conservação da espécie química "i" que será utilizada para formar o modelo que descreve a remoção do corante Preto Neolan WA por adsorção em leito fixo foram utilizados os modelos de Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich, com o intuito de averiguar qual o modelo que melhor se ajusta aos dados de equilíbrio de adsorção.

As Isotermas de Langmuir e Freundlich são definidas em relação a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ). Porém, ao serem acopladas aos modelos, o termo de concentração passa a ser função do tempo e da posição na coluna.

Relacionando as equações 3.1, 4.13 e 4.14, obteve-se o Modelo 1 para o caso da Isoterma de Langmuir (equação 4.15):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{i,M} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q_{max} K_L}{(1 + K_L C_i)^2} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (4.15)$$

Obteve-se o Modelo 2, que utiliza a Isoterma de Freundlich para descrever a concentração na fase sólida, por meio das equações 3.2, 4.13 e 4.14, sendo descrito pela equação 4.16:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{i,M} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - (C_i^{n-1} K_F n \rho_s) \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (4.16)$$

As condições de contorno e a condição inicial que serão utilizadas para a solução do modelo são apresentadas abaixo.

Condição inicial: Em  $t=0$ , para  $0 \leq z \leq L$ , têm-se  $C_i = 0$ .

Condição de contorno 1: Em  $z=0$ , para  $0 \leq t \leq t_F$ , têm-se  $C_i = C_{i0}$ .

Condição de contorno 2: Em  $z=L$  têm-se  $-D_{i,M} \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0$ .

Utilizando o método das diferenças finitas para a discretização do domínio e a substituição das derivadas presentes na equação diferencial por aproximações envolvendo somente valores numéricos, é possível reescrever a equação 4.15 para o ponto inicial, pontos intermediários e ponto final da coluna de adsorção, correspondentes as equações 4.17, 4.18 e 4.19, respectivamente. No caso da equação 4.19 cabe a utilização da condição de contorno 2, sendo  $C_{n+1} = C_{n-1}$ .

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{D_{i,M}}{1 + \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q_{max} K_L}{(1 + K_L C_i)^2}} \frac{C_2 - 2 \cdot C_1 + C_{A0}}{\Delta z^2} - \frac{v_z}{1 + \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q_{max} K_L}{(1 + K_L C_i)^2}} \frac{C_1 - C_{A0}}{\Delta z} \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_{i,M}}{1 + \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q_{max} K_L}{(1 + K_L C_i)^2}} \frac{C_{i+1} - 2 \cdot C_i + C_{i-1}}{\Delta z^2} - \frac{v_z}{1 + \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q_{max} K_L}{(1 + K_L C_i)^2}} \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta z} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \frac{D_{i,M}}{1 + \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q_{max} K_L}{(1 + K_L C_i)^2}} \frac{-2 \cdot C_n + 2C_{n-1}}{\Delta z^2} - \frac{v_z}{1 + \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q_{max} K_L}{(1 + K_L C_i)^2}} \frac{C_n - C_{n-1}}{\Delta z} \quad (4.19)$$

Os parâmetros foram obtidos por regressão não linear por meio do comando *lsqrsolve* do Software Scilab®, que minimiza a soma dos quadrados de  $m$  funções não-lineares com  $n$  variáveis por meio do método de Levenberg-Marquardt.

Além disso, analisou-se a importância do termo difusivo para a eficiência do modelo, comparando o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais (modelo 1 ou 2) ao desprezar o termo difusivo, ou seja,  $\frac{D_{i,M}}{f(C_i)_x} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0$ .

Com o objetivo de assegurar a validade das conclusões utilizou-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk (SHAPIRO e WILK, 1965) para se inferir sobre a normalidade da distribuição dos resíduos entre valores calculados pelo modelo e dados experimentais. Inicialmente considerou-se duas hipóteses: a amostra vem de uma população normal ( $H_0$ ) e a amostra não provém de uma população normal ( $H_1$ ). Definiu-se o nível de significância do teste ( $\alpha$ ) como sendo 5%.

Por fim, utilizou-se o erro médio quadrático dos resultados (MSE) que corresponde a média dos quadrados dos erros. Portanto, quanto maiores forem os erros, maior será o valor de MSE.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PENEIRAMENTO

Por meio da pesagem da massa de bagaço de malte remanescente em cada uma das peneiras, obteve-se o gráfico da Figura 7, que apresenta a massa, em porcentagem, de cada um dos tamanhos de partícula. Observa-se que os tamanhos de partícula entre 9 e 16 mesh são predominantes.

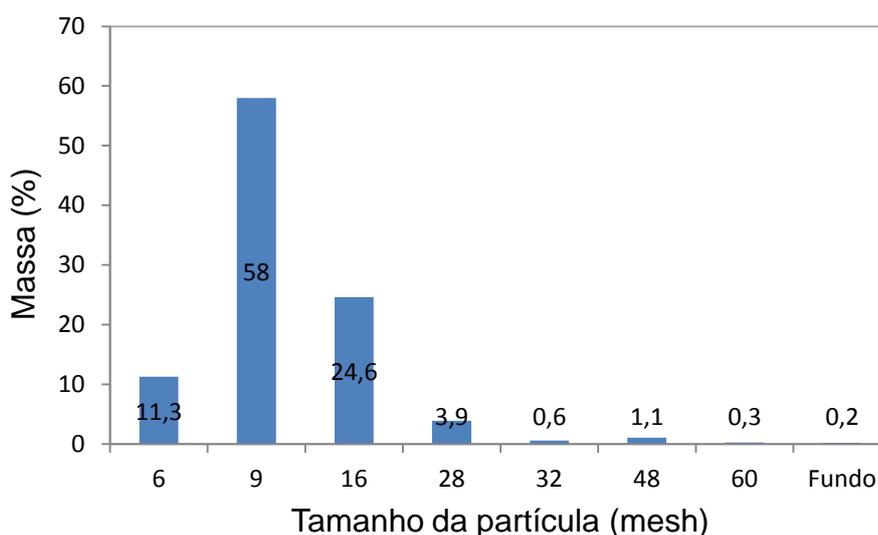


Figura 7 - Massa de bagaço de malte em função do tamanho de partícula.

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

#### 5.2.1 Análises imediatas

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas análises de teor de umidade, matéria volátil, cinzas e teor de carbono fixo, em base seca e em base úmida.

O teor de umidade pode ser definido como a massa de água contida na biomassa (VIEIRA, 2012), sendo que, após a secagem em estufa por 24 horas, o bagaço de malte ainda apresentou umidade final de 8,24%. Outros autores obtiveram teores de umidade para o bagaço de malte menores que o obtido no presente trabalho: Gonçalves et. al. (2016) obteve 7,1%, Almeida (2014) obteve

6,32% e Gonçalves et. al. (2014) obteve 4,1%. A variação apresentada pelos diferentes autores pode estar relacionada com a secagem previa a análise de teor de umidade que foi realizada.

Tabela 1 - Resultados das análises imediatas em base úmida e em base seca.

<b>Análise</b>	<b>Base úmida (%)</b>	<b>Base seca (%)</b>
Umidade	8,24 ± 0,77	-
Matéria volátil	82,99 ± 0,34	90,44 ± 1,12
Cinzas	3,44 ± 0,10	3,75 ± 0,08
Teor de carbono fixo	5,34 ± 1,00	5,81 ± 1,05

Segundo Vieira (2012), o teor de voláteis é quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o aquecimento de uma amostra previamente seca. Resultados observados por outros autores para o bagaço de malte são 73,18% em base úmida e 76,01% em base seca (GONÇALVES, NAKAMURA e VEIT, 2014), 80,4% (GONÇALVES et. al., 2014) e 95,95% em base úmida (CORDEIRO, 2011), sendo os valores obtidos no presente trabalho intermediários aos valores obtidos pelos autores citados, 82,99% em base úmida e 90,44% em base seca.

As cinzas são resultado da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos componentes inorgânicos da biomassa, a qual se processa em altas temperaturas (VIEIRA, 2012). Obteve-se 3,44% de cinzas em base úmida e 3,75% em base seca. Resultados semelhantes foram observados por Gonçalves, Nakamura e Veit (2014), sendo 3,80% em base úmida e 3,95% em base seca. Além disso, Almeida (2014) obteve teor de cinzas igual a 3,23%.

O teor de carbono fixo corresponde a massa restante após a libertação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e o teor de umidade (VIEIRA, 2012). Resultados observados por outros autores são 19,3% em base úmida e 20,05 em base seca (GONÇALVES, NAKAMURA e VEIT, 2014) e 3,31% em base úmida (CORDEIRO, 2011), sendo os valores obtidos no presente trabalho intermediários aos valores obtidos pelos autores citados, 5,34% em base úmida e 5,81% em base seca.

A composição do bagaço de malte pode variar de acordo com o tipo de cevada utilizada e o seu tempo de colheita, qualidade e o tipo de adjuntos adicionados ao processo cervejeiro e com as condições de malteação e mosturação a que esta foi submetida (ROBERTSON et. al., 2010).

### 5.2.2 Ponto de carga zero

Por meio das Figuras 8 e 9, que representam o pH inicial *versus* pH final das soluções de NaCl 0,01 N e 0,1 N, é possível concluir que o ponto de carga zero é em pH 6, pois o valor do pH se manteve constante.

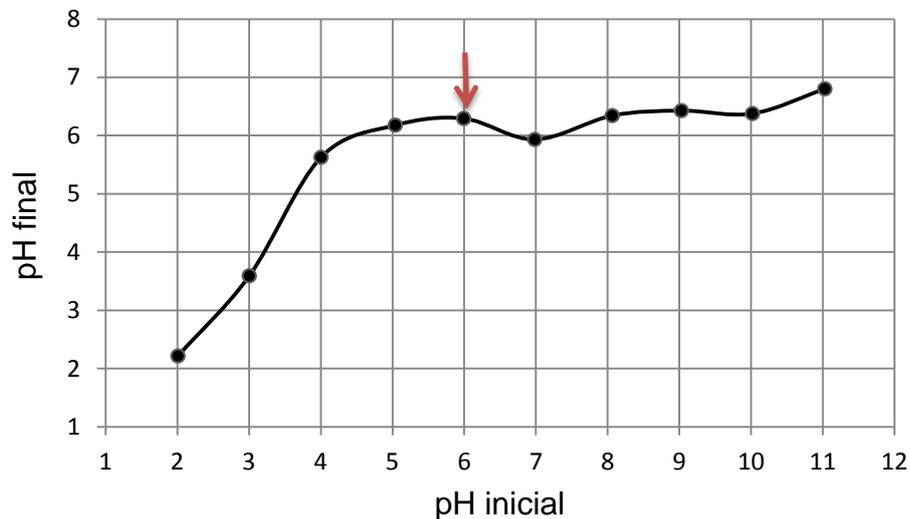


Figura 8 - pH inicial versus pH final para a solução de NaCl 0,01 N.

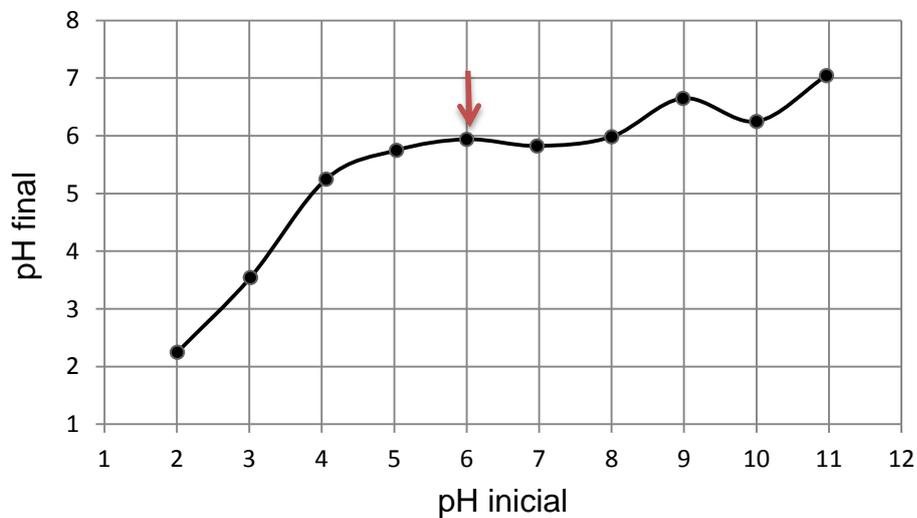


Figura 9 - pH inicial versus pH final para a solução de NaCl 0,1 N.

Quando um material sólido entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do ponto de carga zero, a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Assim, os adsorventes são mais eficazes para a remoção de materiais aniônicos. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto do que o ponto de carga zero, a superfície é carregada negativamente e adsorve preferencialmente cátions. Neste caso, os adsorventes são mais eficazes para a remoção de materiais catiônicos (FREITAS, CÂMARA e MARTINS, 2015).

O corante utilizado no presente trabalho é ácido (aniônico). Portanto, espera-se que a adsorção seja favorecida em valores de pH abaixo do ponto de carga zero.

Almeida et. al. (2018) obtiveram valor semelhante para o bagaço de malte lavado, sendo o ponto de carga zero correspondente ao pH 6,21. Freitas, Câmara e Martins (2015) obtiveram ponto de carga zero semelhante para testes com bioadsorventes como a casca de melancia (6,05), pontos de carga zero mais ácidos para materiais como casca de arroz (5,38) e casca de coco (4,42) e mais básicos para a casca da banana (7,21) e da laranja (6,73).

### 5.2.3 Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (BET/BJH)

A área superficial do adsorvente é um parâmetro importante para determinar a eficiência de adsorção, sendo que uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção. Porém, a obtenção de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho dos poros é outro parâmetro importante na caracterização do bioadsorvente (LUZ, 2012).

Os valores obtidos para estes parâmetros, além do volume total de poros, estão relacionados na tabela 2:

Tabela 2 - Resultados obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/BJH) para o bagaço de malte.

Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	1,182
Volume total dos poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,004
Diâmetro dos poros (Å)	17,596

Os poros podem ser classificados quanto ao seu diâmetro em microporos (< 20 Å), mesoporos (entre 20 e 500 Å) e macroporos (> 500 Å) (LUZ, 2012). Portanto, o bioissorvente apresenta em sua maioria microporos.

Fontana et. al. (2016) obteve 0,8246 m<sup>2</sup>/g de área superficial, volume de poros igual a 0,0018 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro de poros igual a 44,01 Å para o bagaço de malte. Portanto, o bagaço de malte estudado no presente trabalho apresentou maior área superficial e volume total de poros, apesar de o diâmetro dos poros ser menor.

#### 5.2.4 Morfologia (MEV)

As características microestruturais do bagaço de malte (0,50-0,60 mm) foram observadas nas ampliações de 100, 500, 1000 e 1500 vezes, como mostra a Figura 10.

O bioissorvente apresentou superfície irregular e heterogênea com cavidades em forma de poros. A superfície do bioissorvente mostrou-se pouco fibrosa, diferente do que foi observado por Mussatto, Dragone e Roberto (2006) e Lima (2016), que identificaram superfícies fibrosas. Esta diferença pode estar relacionada com a composição do bagaço de malte, ou seja, casca e polpa do grão, pois a casca apresenta características mais fibrosas que a polpa.

Na Figura 10 (d) destaca-se a presença de macroporos no bioissorvente com diâmetro de 16,3 µm (163000 Å), apesar de o diâmetro médio dos poros indicar superfície predominantemente microporosa. Além disso, é possível observar alguns pontos brilhantes nas imagens da Figura 10 que, segundo Kunze (1996, apud. MUSSATO, DRAGONE e ROBERTO, 2006), referem-se a presença de silicatos que correspondem a 25% dos minerais presentes no bagaço de malte.

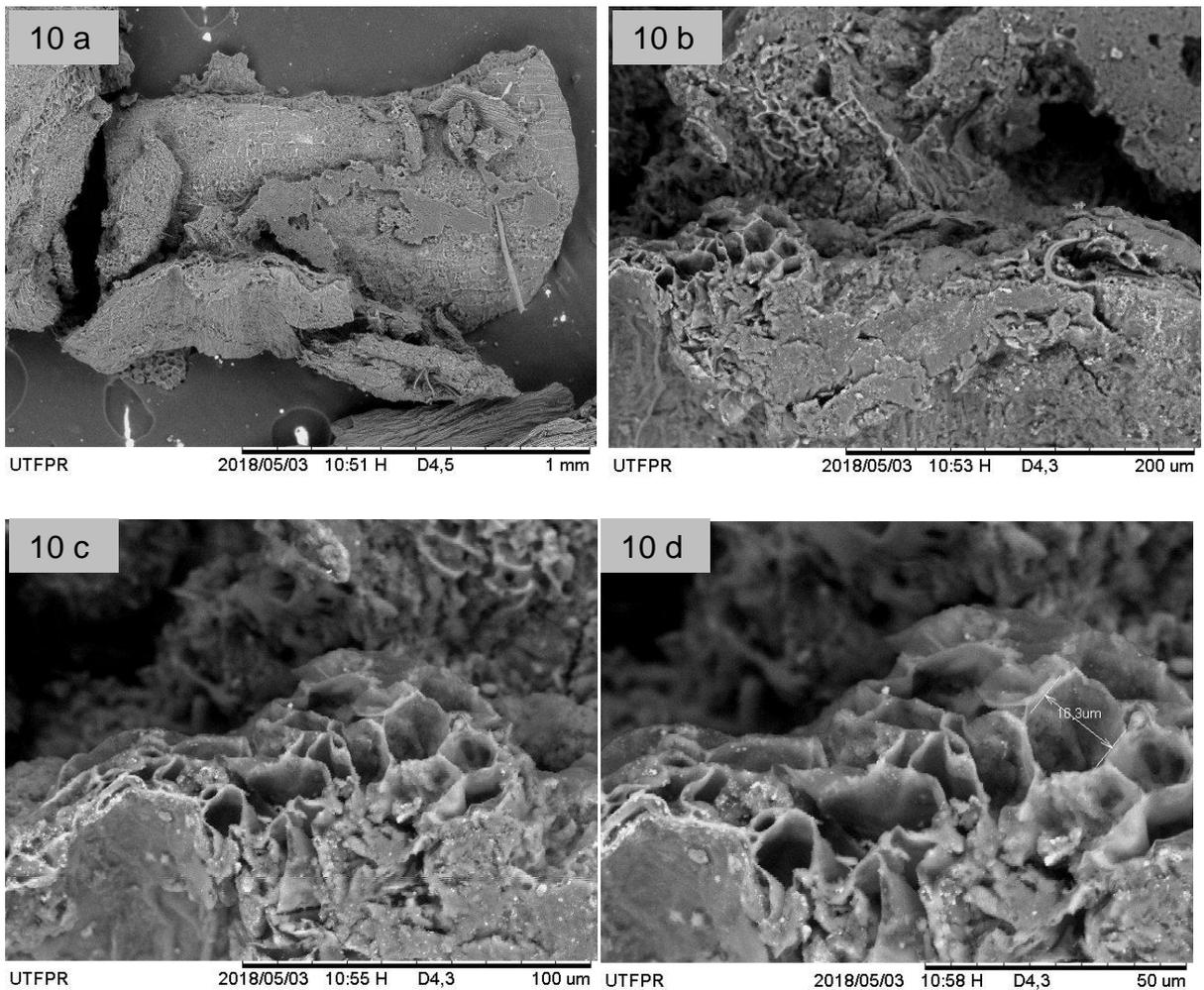


Figura 10 - Microscopia de varredura eletrônica para o bagaço de malte com aumento de (a) 100, (b) 500, (c) 1000 e (d) 1500 vezes.

### 5.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 11 foi gerada por meio dos dados obtidos com a análise de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Cada um dos pontos destacados na Figura 11 pode ser relacionado a grupos funcionais presentes na superfície do bagaço de malte.

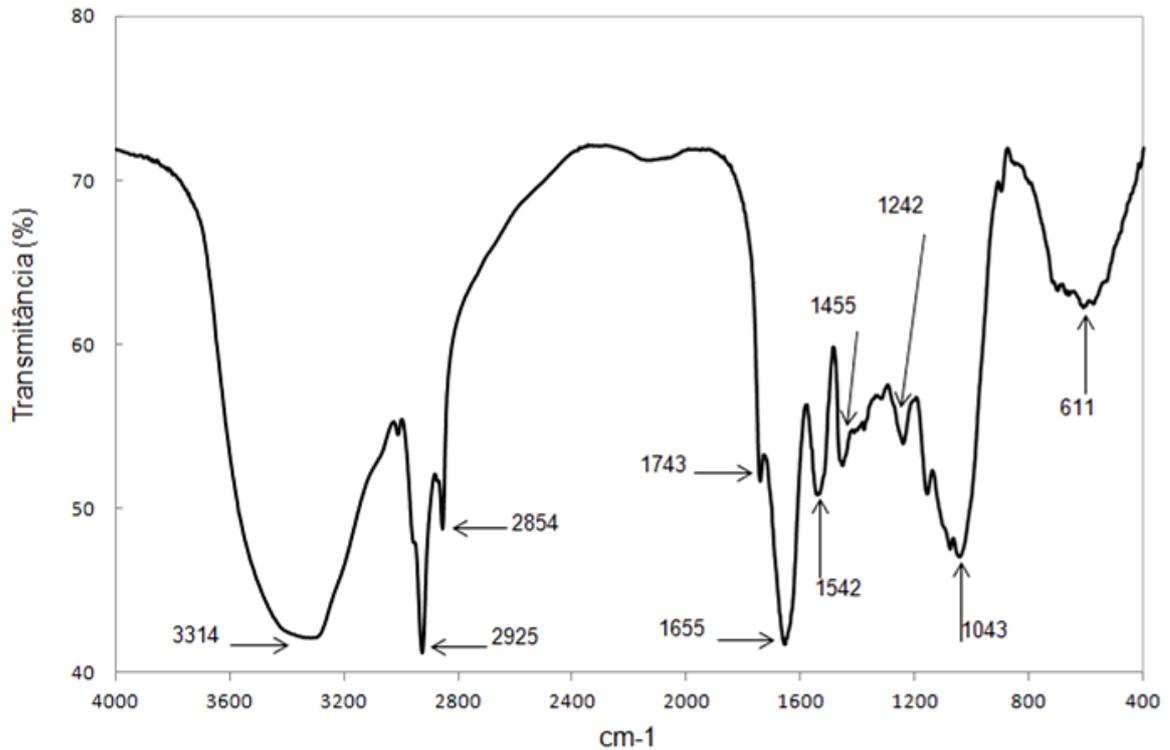


Figura 11 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o bagaço de malte.

O número de onda de cada um dos pontos e seus respectivas grupos funcionais são listadas na tabela 3. Além disso, os grupos funcionais estão relacionados com os respectivos componentes principais que formam o bagaço de malte.

O bagaço de malte é considerado um material lignocelulósico rico em proteínas e fibras, que representam cerca de 20 e 70% de sua composição, respectivamente (MUSSATO, DRAGONE e ROBERTO, 2006). As fibras são formadas principalmente por celulose e lignina.

Tabela 3 - Atribuições referentes aos números de onda obtidos por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Características	Referência
3314	Estiramento de ligações -OH (celulose, pectina, água absorvida e lignina).	Feng et. al. (2011), Hoi e Martincigh (2013).
2925	Estiramento de ligações -C-H em grupos metil e metileno (lignina).	Feng et. al. (2011); Wahab, Jellali e Jedidi (2010).
2854	Estiramento simétrico de ligações -CH <sub>2</sub> (celulose).	Feng et. al. (2011); Hoi e Martincigh (2013).
1743	Estiramento da ligação C=O para grupos carboxil (-COOH, -COOCH <sub>3</sub> ) referente a ácidos carboxílicos e ésters (hemicelulose e lignina).	Feng et. al. (2011); Hoi e Martincigh (2013).
1655	Amida primária no polímero N-acetilglucosamina ou da ligação peptídica de proteína.	Bai e Abraham (2002).
1542	Estiramento de ligações C=C em anéis aromáticos da lignina.	Hoi e Martincigh (2013).
1455	Estiramento simétrico de grupos carboxílicos iônicos (-COO <sup>-</sup> ).	Feng et. al. (2011).
1242	-C-OH no plano (celulose) ou vibrações C-H aromático (lignina).	Lima (2016).
1043	Estiramento de ligações C-O em ácidos carboxílicos.	Wahab, Jellali e Jedidi (2010).
611	-C-OH fora do plano, correspondente a presença de celulose.	Lima (2016).

### 5.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Os comprimentos de onda e os respectivos valores de absorbância dos picos obtidos durante a varredura entre 190 nm e 1000 nm são dados nas tabelas 4, 5, 6, 7 e 8:

Tabela 4 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 2.

<b>Pico</b>	<b>Absorbância</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
1	3,167	197,0
2	1,354	223,0
3	0,323	327,5
4	0,343	334,0
5	0,362	394,0
6	0,348	397,0
7	0,420	405,5
8	0,675	409,0
9	0,463	416,0
10	0,397	564,5

Tabela 5 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 4.

<b>Pico</b>	<b>Absorbância</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
1	1,420	223,0
2	0,488	311,0
3	0,336	328,0
4	0,353	335,0
5	0,313	390,0
6	0,647	399,0
7	0,407	402,0
8	0,418	409,0
9	1,108	420,5
10	0,438	567,5

Tabela 6 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 6.

<b>Pico</b>	<b>Absorbância</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
1	1,377	221,0
2	0,467	311,0
3	0,327	327,5
4	0,342	335,5
5	0,295	384,5
6	0,288	397,0
7	0,299	405,5
8	0,580	409,5
9	0,408	414,5
10	0,425	567,5

Tabela 7 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 8.

<b>Pico</b>	<b>Absorvância</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
1	0,915	221,5
2	0,324	310,5
3	0,256	333,0
4	0,227	390,5
5	0,501	400,0
6	0,365	413,0
7	0,176	418,0
8	0,295	566,5

Tabela 8 - Picos de absorvância para solução de 30 mg/L e pH 10.

<b>Pico</b>	<b>Absorvância</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
1	1,410	220,5
2	0,500	311,5
3	0,380	334,0
4	0,345	374,0
5	0,346	392,5
6	0,658	397,5
7	0,412	408,5
8	0,504	414,5
9	0,428	419,5
10	0,460	563,5

Apesar de haver picos com valores de absorvância maiores, os comprimentos de onda utilizados para obter as curvas de calibração foram  $\lambda=564,5$  para pH 2,  $\lambda=567,5$  para pH 4,  $\lambda=567,5$  para pH 6,  $\lambda=566,5$  para pH 8 e  $\lambda=563,5$  para pH=10, pois houve a sobreposição dos demais picos de absorvância, tornando-os de difícil identificação e interpretação. As curvas de calibração obtidas e as respectivas equações de reta são mostradas nas Figuras 12, 13, 14, 15 e 16.

Observa-se que o coeficiente de correlação linear obtido para todas as curvas de calibração está próximo de 1. Portanto, são adequadas para obter a concentração de corante.

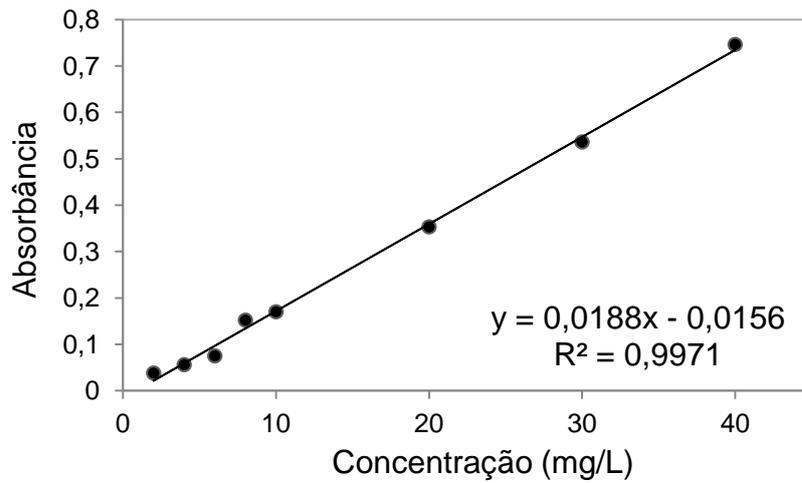


Figura 12 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 2 em  $\lambda=564,5$ .

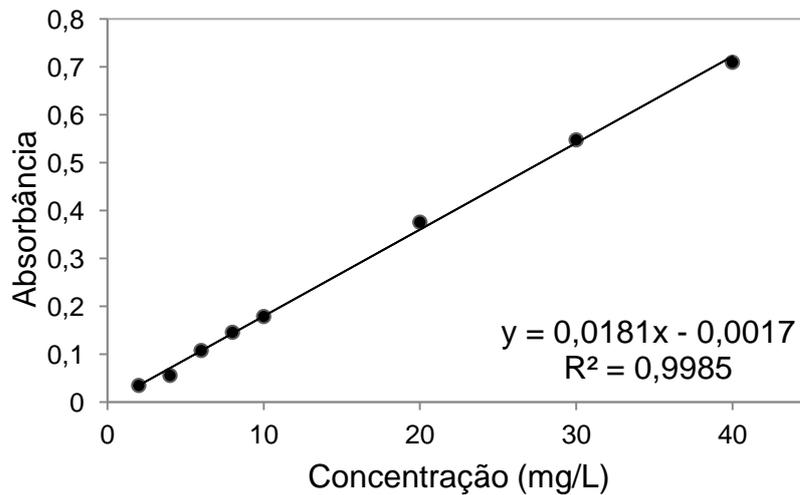


Figura 13 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 4 em  $\lambda=567,5$ .

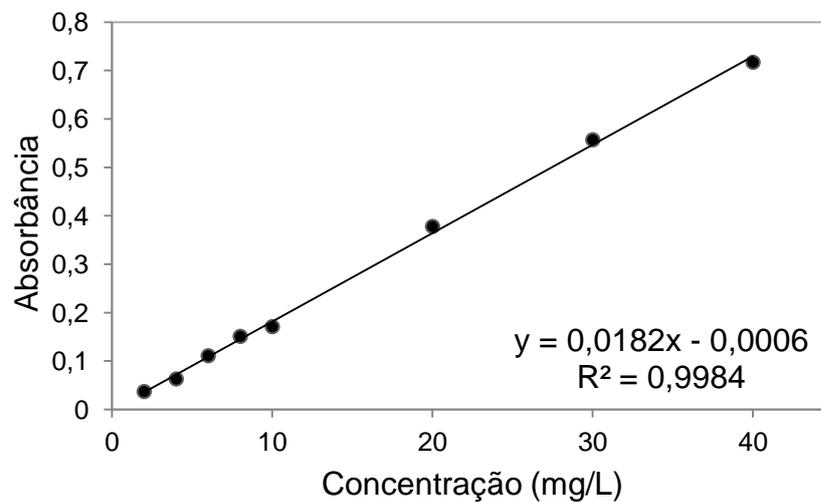


Figura 14 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 6 em  $\lambda=567,5$ .

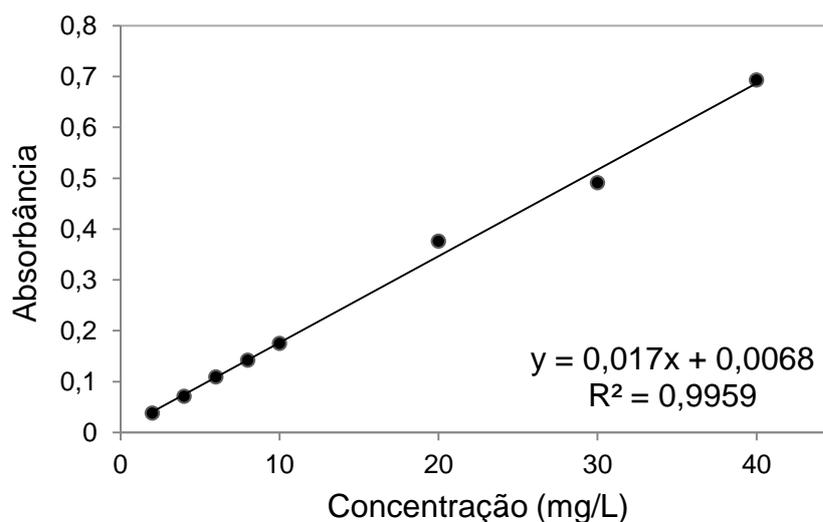


Figura 15 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 8 em  $\lambda=566,5$ .

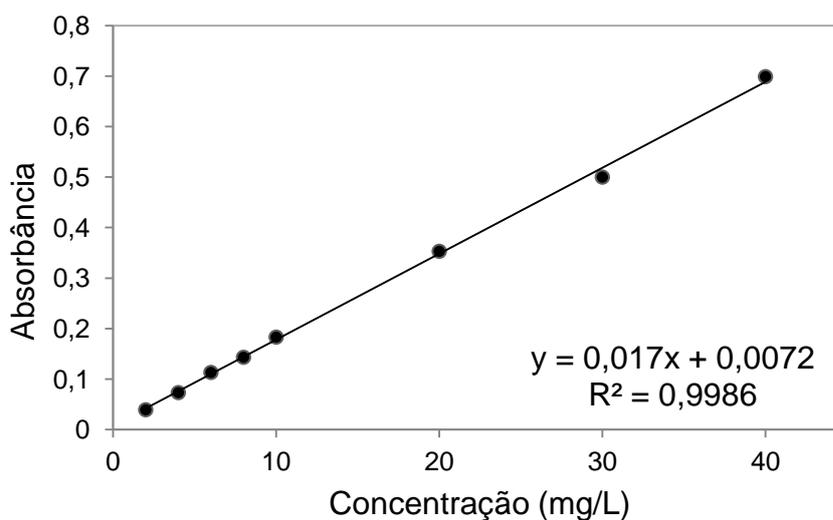


Figura 16 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 10 em  $\lambda=563,5$ .

## 5.4 TESTES PRELIMINARES

### 5.4.1 Influência do pH e velocidade de agitação

Por meio da Figura 17, observa-se maior remoção de corante pelo biossorvente em pH 8 e agitação de 150 rpm, com 90,1% de remoção em relação a concentração inicial de corante.

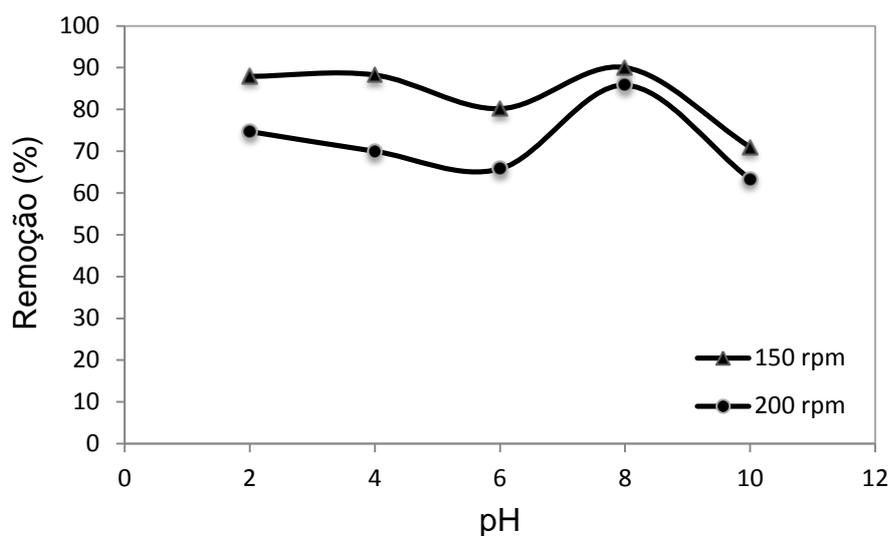


Figura 17 - Efeito do pH e velocidade de agitação na remoção de corante (0,50-0,60 mm).

Com base na análise de ponto de carga zero, esperava-se que a adsorção fosse favorecida em pH ácido. Porém, percebe-se que a remoção em pH 2, 4 e 8 são próximas, sendo 87,9, 88,3 e 90,1%, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado pela presença de algum grupo funcional específico na superfície do adsorvente, que favorece a adsorção do corante Neolan Preto WA em pH 8.

Ao testar diferentes velocidades de agitação, Rafael (2016) também obteve maior remoção do corante Preto Reafiz Super 2R pelo bagaço de malte sob agitação de 150 rpm, porém em pH 2, atingindo 97% de remoção.

#### 5.4.2 Influência da granulometria

A Figura 18 apresenta a remoção de corante pelo bagaço de malte em diferentes tamanhos de partícula, sendo possível concluir que a adsorção é favorecida com a utilização de tamanhos de partícula menores, devido ao aumento da área superficial do biossorvente. Porém, a remoção com partículas menores que 16 mesh não apresentou um incremento significativo na remoção. Utilizou-se tamanho de partícula entre 48-60 mesh (0,25-0,30 mm) nos demais experimentos.

Rafael (2016) concluiu que o tamanho de partícula não apresentou alterações significativas na biossorção do corante Preto Reafix Super 2R por bagaço de malte ao testar tamanhos de partícula entre 48 e 400 mesh.

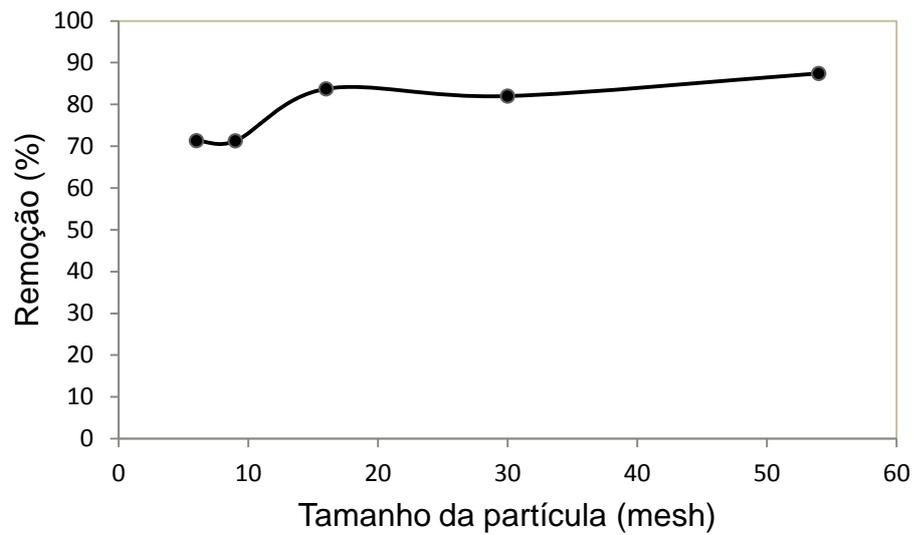


Figura 18 - Efeito do tamanho das partículas na remoção de corante (pH 8).

### 5.5 TESTE CINÉTICO

A Figura 19 apresenta a remoção, em porcentagem, em função do tempo para 5 e 7,2 g de bagaço de malte por litro de solução de corante.

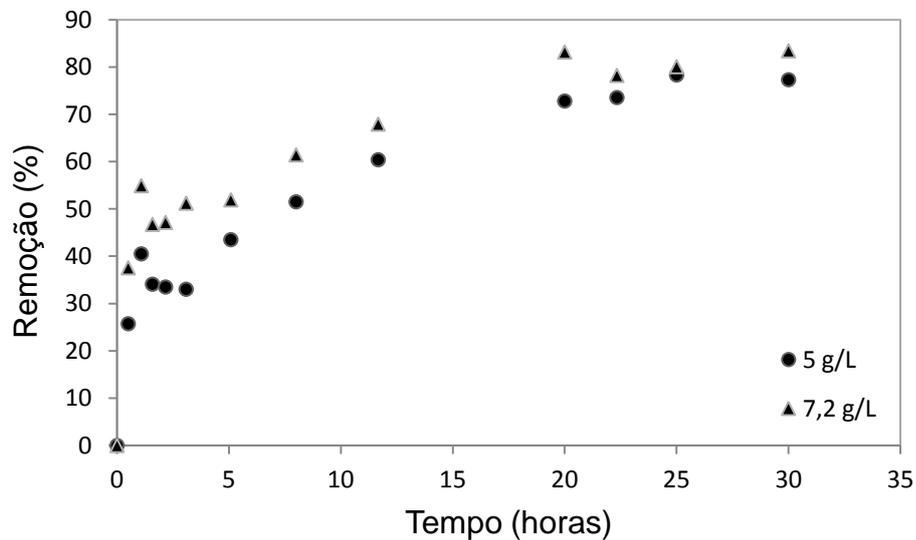


Figura 19 - Remoção de corante em função do tempo (5 g/L e 7,2 g/L).

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem por meio da equação 3.4, como mostra a Figura 20.

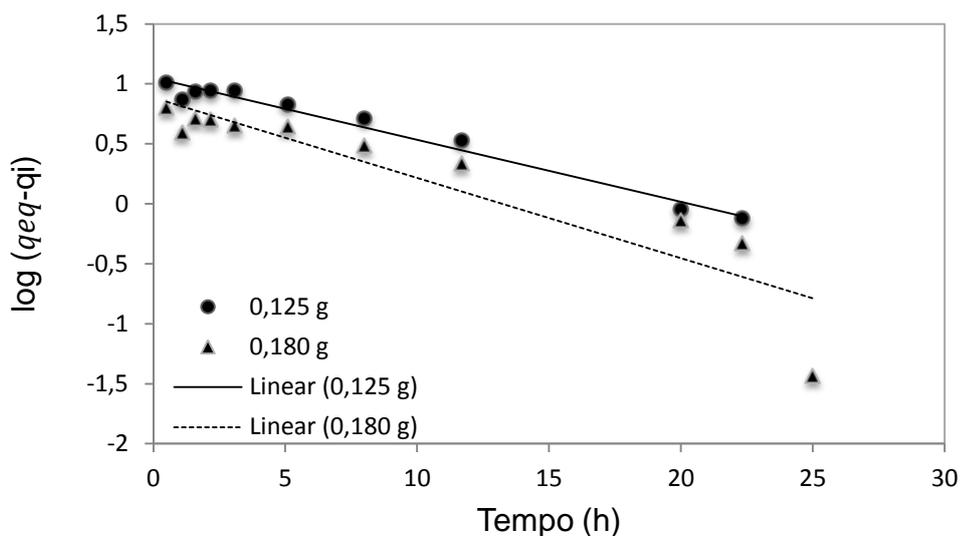


Figura 20 - Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem para a bioissorção do corante Neolan Preto WA para diferentes massas de bagaço de malte.

Os dados experimentais também foram ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem por meio da equação 3.6 e o resultado é mostrado na Figura 21.

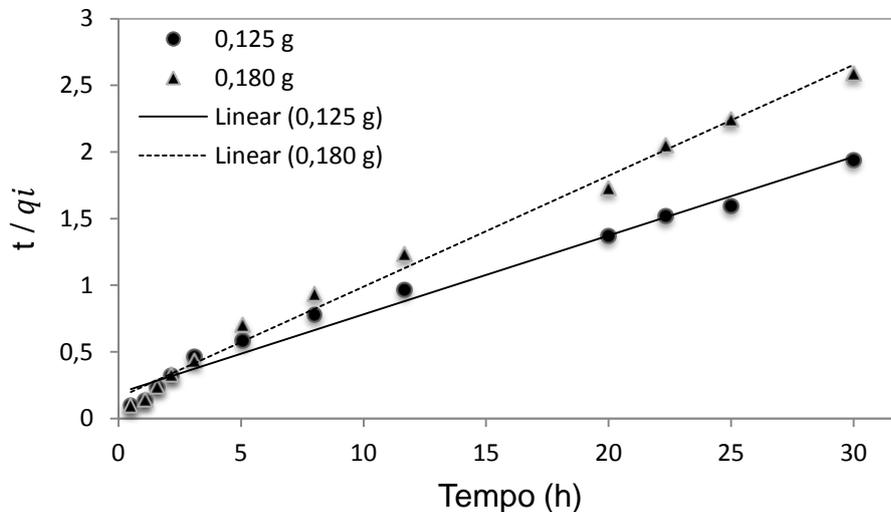


Figura 21 - Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem para a bioissorção do corante Neolan Preto WA para diferentes massas de bagaço de malte.

Os parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos e os respectivos coeficientes de correlação estão relacionados na tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos para biossorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte.

Modelo	Parâmetros	Massa de biossorvente (g)	
		0,125	0,180
Pseudo-primeira ordem	$q_{eq}$ (exp.) (mg/g)	15,46 ± 0,31	11,59 ± 0,50
	$q_{eq}$ (mg/g)	12,776 ± 3,866	6,159 ± 0,623
	$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	0,145 ± 0,066	0,104 ± 0,005
	R <sup>2</sup>	0,973	0,974
Pseudo-segunda ordem	$q_{eq}$ (mg/g)	16,938 ± 0,770	12,016 ± 0,316
	$K_2$ (g/mg.h)	0,011 ± 0,001	0,013 ± 0,000
	R <sup>2</sup>	0,982	0,991

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o coeficiente de correlação mais próximo de 1, ou seja, os dados experimentais se ajustaram melhor a este modelo. Isto também pode ser observado ao comparar a concentração de equilíbrio experimental com as obtidas por meio dos modelos, estando a concentração de equilíbrio de pseudo-segunda ordem mais próxima da experimental.

Logo, é possível presumir que a etapa limitante da biossorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte é a adsorção química ou a quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO e MCKAY, 1999).

Rafael (2016) e Gonçalves et. al. (2016) também obtiveram melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem ao estudar a biossorção do corante Preto Reafix Super 2R e do azul de metileno, respectivamente, utilizando bagaço de malte. Obtiveram concentração e tempo de equilíbrio igual a 14,31 mg/g e 32 horas, e 19,15 mg/g e 6 horas, respectivamente.

Por meio dos dados obtidos é possível observar que o aumento da massa de biossorvente ocasiona a diminuição da concentração de equilíbrio no sólido para uma mesma concentração inicial de corante. Isto pode ser explicado pela formação de agregados durante a biossorção. Quando a biossorção é conduzida em altas

concentrações de biomassa pode ocasionar uma diminuição da área efetiva de adsorção, explica Ekmekyapar et. al. (2006).

## 5.6 ISOTERMAS

As isotermas de adsorção relacionam a quantidade de corante adsorvida na fase sólida com a concentração de adsorvato no equilíbrio, como mostra a Figura 22.

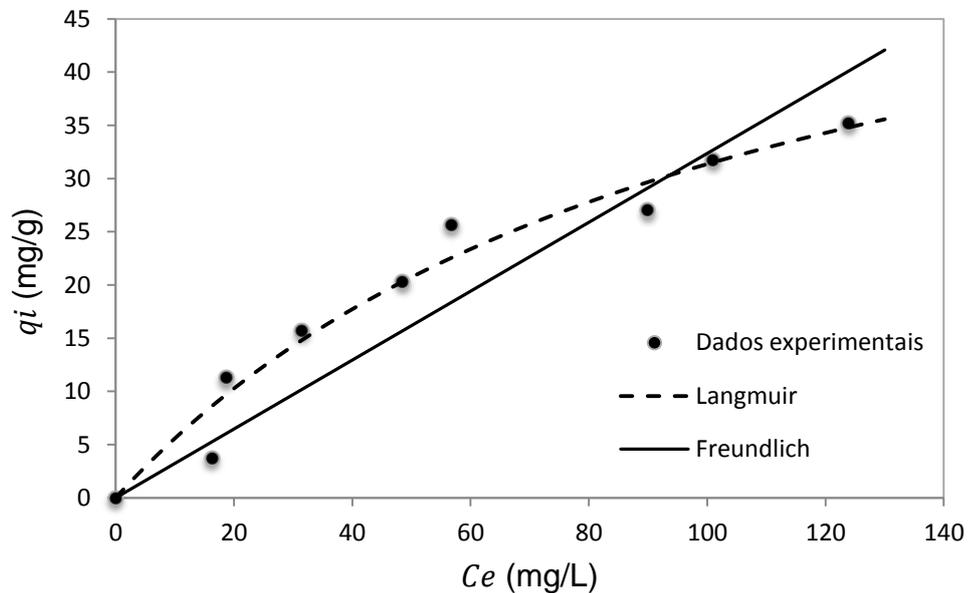


Figura 22 - Ajuste dos dados experimentais às isotermas de Langmuir e Freundlich.

O ajuste dos dados experimentais às isotermas de Langmuir e Freundlich permite obter os parâmetros  $K_L$  e  $q_{max}$ , e  $K_F$  e  $n$ , respectivamente (Tabela 10).

O coeficiente de correlação mais próximo de 1 foi obtido para a Isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,9635$ ). Isso indica que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever o equilíbrio de biossorção do corante Neolan Preto WA em bagaço de malte em batelada.

Tabela 10 - Parâmetros e coeficientes de correlação obtidos para as isotermas de adsorção.

Isotermas de adsorção	Parâmetros	R <sup>2</sup>
Langmuir	$K_L = 0,0095 \text{ L/mg}$ $q_{max} = 64,3438 \text{ mg/g}$	0,9635
Freundlich	$K_F = 0,2539 \text{ mg}^{1-\frac{1}{n}} (\text{g}^{-1}) \text{ L}^{\frac{1}{n}}$ $n = 4,1282$	0,8647

Este resultado indica a formação de monocamada de moléculas de corante na superfície externa do bioissorvente (WAHAB, JELLALI e JEDIDI, 2010). A capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) determinada a partir da isoterma de Langmuir foi calculada em 64,3 mg/g.

Apesar de não ter fornecido o melhor ajuste dos dados experimentais, o valor do coeficiente  $n > 1$  da Isoterma de Freundlich indica que a adsorção é favorável.

Rafael (2016) obteve 40,16 mg/g para a adsorção do corante Preto Reafix Super 2R por bagaço de malte, com melhor ajuste por meio da isoterma de Langmuir, sendo, em comparação, o valor obtido no presente trabalho relativamente elevado. Além disso, o bagaço de malte também se mostrou eficaz na remoção de corante quando comparado a outros materiais adsorventes como mesocarpo de coco verde na remoção do corante Cinza Reativo BF-2R em que  $q_{max} = 21,9 \text{ mg/g}$  (ROCHA et. al., 2012) e bagaço de cana-de-açúcar na remoção do corante Reativo Azul 5G em que  $q_{max} = 10,45 \text{ mg/g}$  (SCHEUFELE et. al., 2014).

## 5.7 TESTES EM COLUNA DE LEITO FIXO

Obteve-se a curva de ruptura para a coluna de 10 cm (Figura 23) por meio dos dados de concentração de saída do leito em função do tempo. É possível observar que a saturação da coluna de bioissorção ocorre em torno de 6 horas após o início na análise.

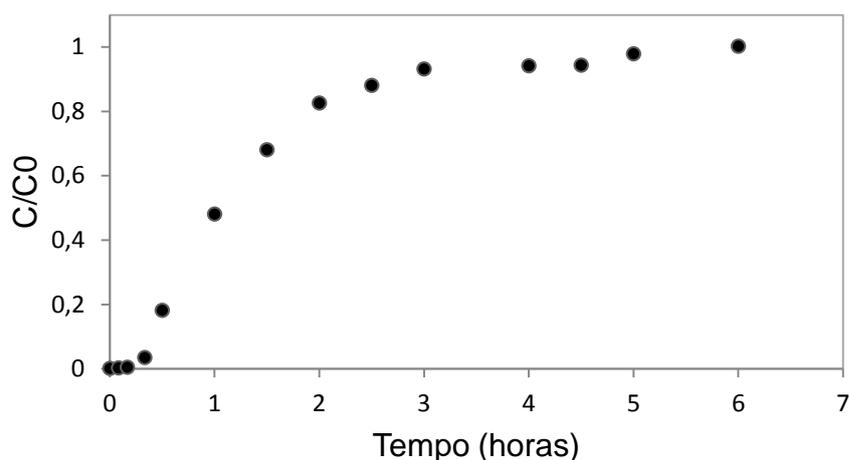


Figura 23 - Curva de ruptura para a coluna de leito fixo de 10 cm de altura.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos testados forneceu o valor dos parâmetros de cada um dos modelos e respectivos desvios padrão (Tabela 11). Além disso, obteve-se o valor-p e o erro quadrático médio com o objetivo de analisar estatisticamente qual modelo se ajustou melhor aos dados experimentais de bissorção do corante Neolan Preto WA por bagaço de malte. A rotina de otimização para a obtenção dos parâmetros do modelo 1 em Scilab® é apresentada no Anexo A, sendo que a solução do modelo 2 se diferencia pela isoterma de adsorção.

Tabela 11 - Parâmetros dos modelos testados e respectivos valor-p e erro quadrático médio (MSE).

Parâmetro	Valor $\pm$ Desvio Padrão	Valor-p	MSE
<b>Modelo 1</b>			
$q_{max}$ (mol/kg)	$1,1430 \pm 0,2433$		
$KL$ (m <sup>3</sup> /mol)	$0,5279 \pm 0,1144$	0,5008	$5,2 \cdot 10^{-5}$
$D_{i,M}$ (m <sup>2</sup> /h)	$1,7371 \pm 0,0109$		
<b>Modelo 2</b>			
$K_F$ (mol <sup>1-<math>\frac{1}{n}</math></sup> (kg <sup>-1</sup> ) m <sup>3<math>\frac{1}{n}</math></sup> )	$0,2203 \pm 0,0019$		
n	$1,4201 \pm 0,0044$	0,6182	$8,9 \cdot 10^{-5}$
$D_{i,M}$ (m <sup>2</sup> /h)	$0,1157 \pm 0,0009$		

Obteve-se valor-p maior que o nível de significância definido como 5% em ambos os modelos. Logo, é possível concluir que a hipótese nula é verdadeira e que

as amostras provém de uma população com distribuição normal. Segundo Miot (2017), dados que apresentam uma distribuição com curva normal, ou de Gauss, podem ser quantificados e representados a partir dos valores de média e desvio padrão.

O erro médio quadrático do modelo 1 é menor que o modelo de 2. Portanto, conclui-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de 1. Apesar de não ter fornecido o melhor ajuste dos dados experimentais, o valor do coeficiente  $n$  da Isoterma de Freundlich indica que a adsorção é favorável.

Observa-se que o valor de  $q_{max}$  do modelo 1 para a adsorção em coluna de leito fixo é maior que para a adsorção em batelada, sendo 1,1430 mol/kg (527,36 mg/g) e 64,34 mg/g, respectivamente. Esperava-se que a quantidade máxima adsorvida em coluna fosse menor devido a elevada vazão utilizada em relação a seção transversal da coluna, ocasionando uma velocidade elevada de passagem do efluente e conseqüentemente, um tempo de residência baixo.

Isto pode ser reafirmado ao observar os perfis de concentração no sólido em função do tempo e da posição na coluna (Figuras 27 e 28), em que a concentração máxima das curvas chega em torno de 0,165 mol/kg, que é equivalente a 76,13 mg/g.

Uma hipótese possível para explicar este comportamento inverso mesmo com o modelo tendo apresentado um bom ajuste aos dados experimentais é devido ao modelo matemático obtido, pois a Isoterma de Langmuir é definida em relação a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e ao ser acoplada ao modelo 1, o termo de concentração passa a ser função do tempo e da posição na coluna.

A Figura 24 apresenta os dados experimentais ajustados para o modelo 1, além de comparar a curva para este modelo desconsiderando o termo difusivo. É possível observar a importância de considerar o termo difusivo no modelo testado.

Além disso, ao analisar paralelamente os resultados apresentados na Figura 24 e no teste de influência da agitação, é possível concluir que a etapa limitante da adsorção é a difusão intrapartícula: o aumento da agitação diminui a espessura do filme de interface entre a superfície externa do sólido e o líquido. Como o aumento da agitação desfavoreceu a remoção, pode-se concluir que a difusão no filme não é a etapa limitante da adsorção. Além disso, por meio da figura 24, observa-se a forte

dependência do modelo em relação ao termo difusivo. Logo, exclui-se a outra possível etapa limitante que seria a adsorção do soluto no adsorvente.

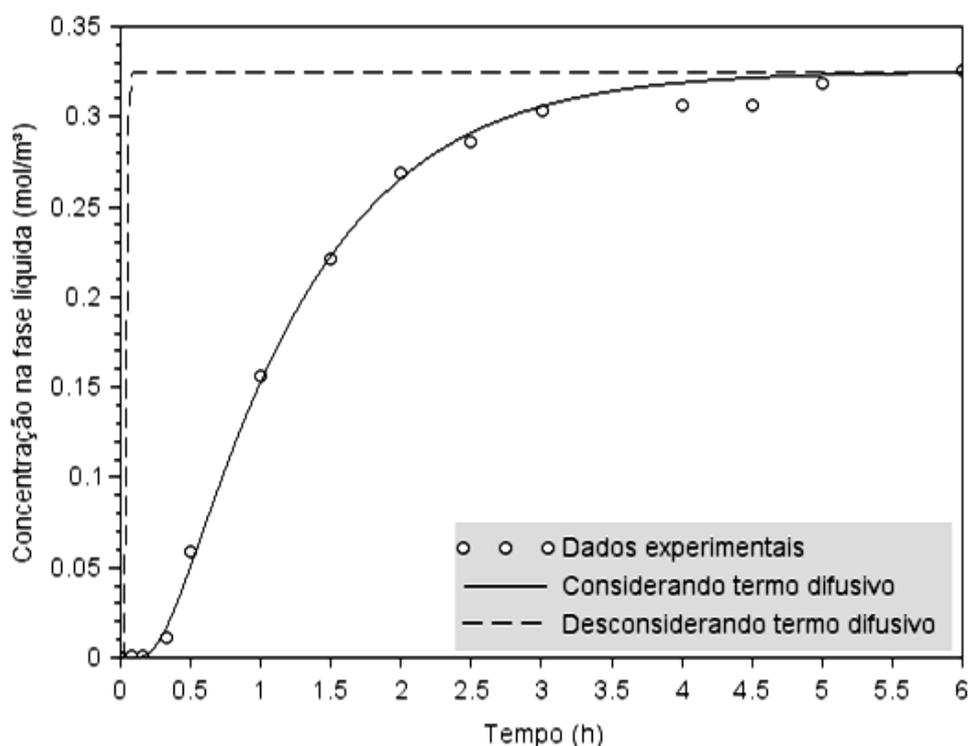


Figura 24 - Comparação entre o modelo 1 considerando o termo difusivo e desconsiderando o termo difusivo.

Em estudos realizados em coluna de leito fixo recheada com carvão ativado, como é o caso do trabalho realizado por Luz (2012), é possível desprezar o termo difusivo. Porém, o processo de adsorção utilizando biossorventes é diferente da adsorção com carvão ativado devido às propriedades do adsorvente. A adsorção em carvão ativado é essencialmente física e, conseqüentemente, mais rápida. Logo, o termo difusivo se torna desprezível em relação ao termo convectivo (RUTHVEN,1984).

As Figuras 25 e 26 apresentam o perfil de concentração de corante na fase líquida em função do tempo e da posição no leito, respectivamente, obtidos por simulação numérica. Na Figura 25 observa-se como a saturação da fase sólida ao longo da coluna está relacionada com a concentração na fase líquida. A curva correspondente a altura de 0 cm tem um aumento expressivo de concentração nos primeiros instantes por ser o local de primeiro contato do efluente com o sólido e, conseqüentemente, é o ponto em que o sólido atinge saturação mais rapidamente. É possível reafirmar este comportamento ao observar na Figura 27 que a saturação do

sólido ocorre inicialmente na entrada e vai se deslocando ao longo da coluna, sendo a curva correspondente a altura máxima do leito (10 cm) a última a atingir a saturação.

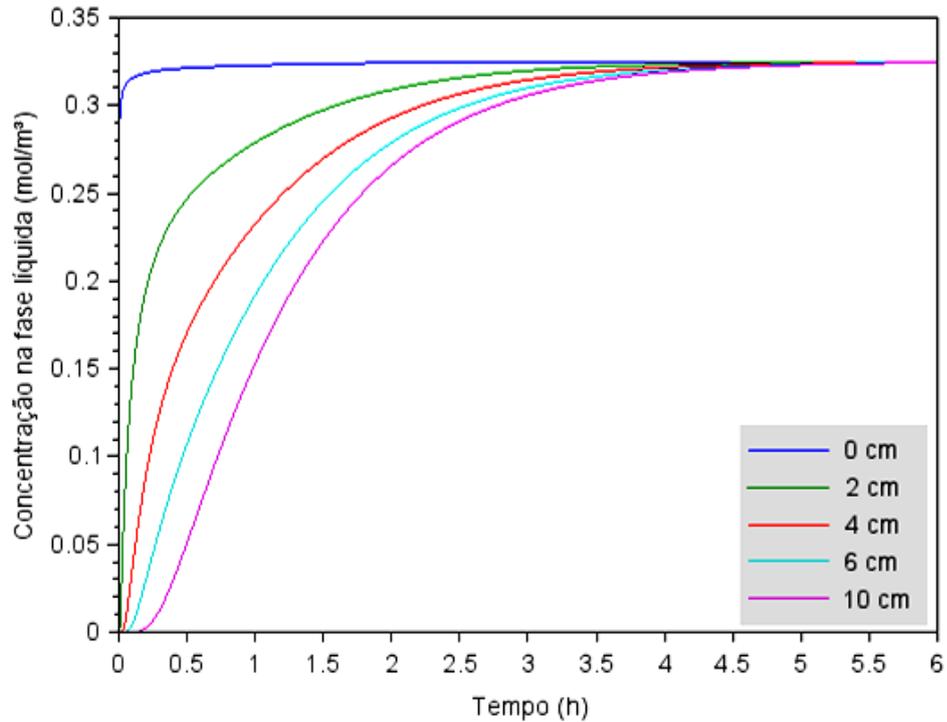


Figura 25 - Perfil de concentração da fase líquida em função do tempo.

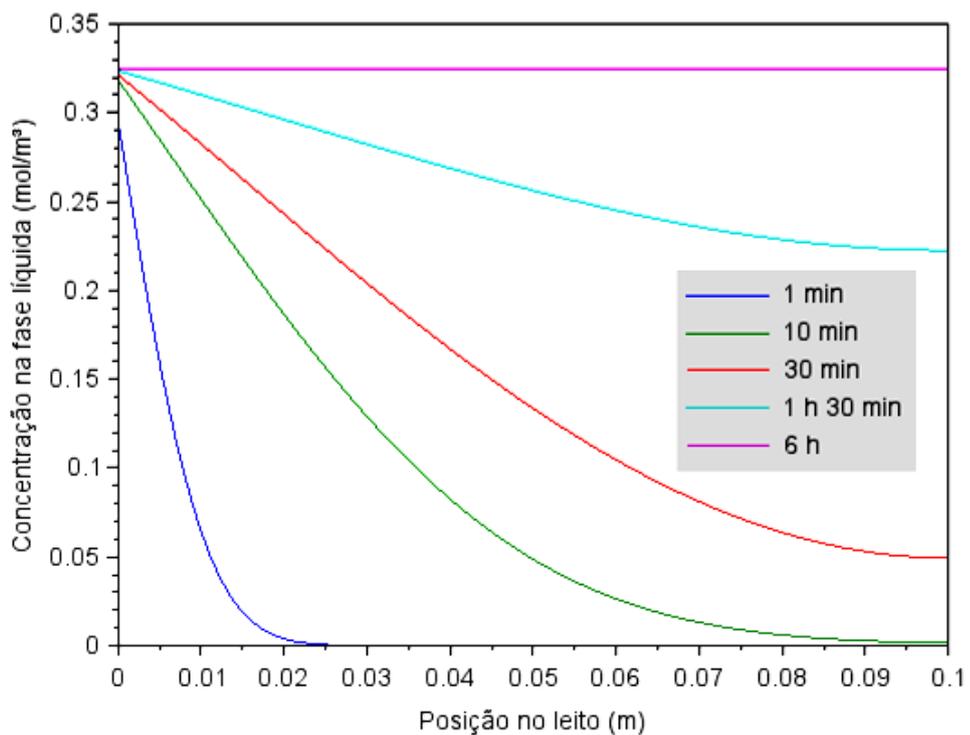


Figura 26 - Perfil de concentração na fase líquida em função da posição no leito.

As Figuras 27 e 28 apresentam o perfil de concentração de corante na fase sólida em função do tempo e da posição no leito, obtidos por simulação numérica. É possível observar que tanto o perfil de concentração na fase líquida e sólida em função do tempo quanto o perfil de concentração na fase líquida e sólida em função da posição possuem comportamento semelhante. A principal diferença está na concentração máxima observada.

Enquanto as Figuras 25 e 26 apresentam concentração máxima igual a  $0,325 \text{ mol/m}^3$ , que é a concentração de corante do efluente na entrada da coluna de leito fixo, as Figuras 27 e 28 apresentam concentração máxima de corante em torno de  $0,165 \text{ mol/kg}$ , devido a capacidade máxima de adsorção pelo bagaço de malte.

As Figuras 26 e 28 permitem observar que, para todas as curvas, a concentração nas posições iniciais do leito é elevada e apresenta um decréscimo ao longo da coluna com exceção da curva de 6 horas, em que a coluna já atingiu a saturação. Além disso, observa-se que em 1 minuto de operação apenas o biossorvente entre 0 e 2,5 cm do leito teve contato com o corante e o restante da coluna apenas com água livre de corante. Porém, após 10 minutos, todo o biossorvente do leito já havia tido contato com o corante.

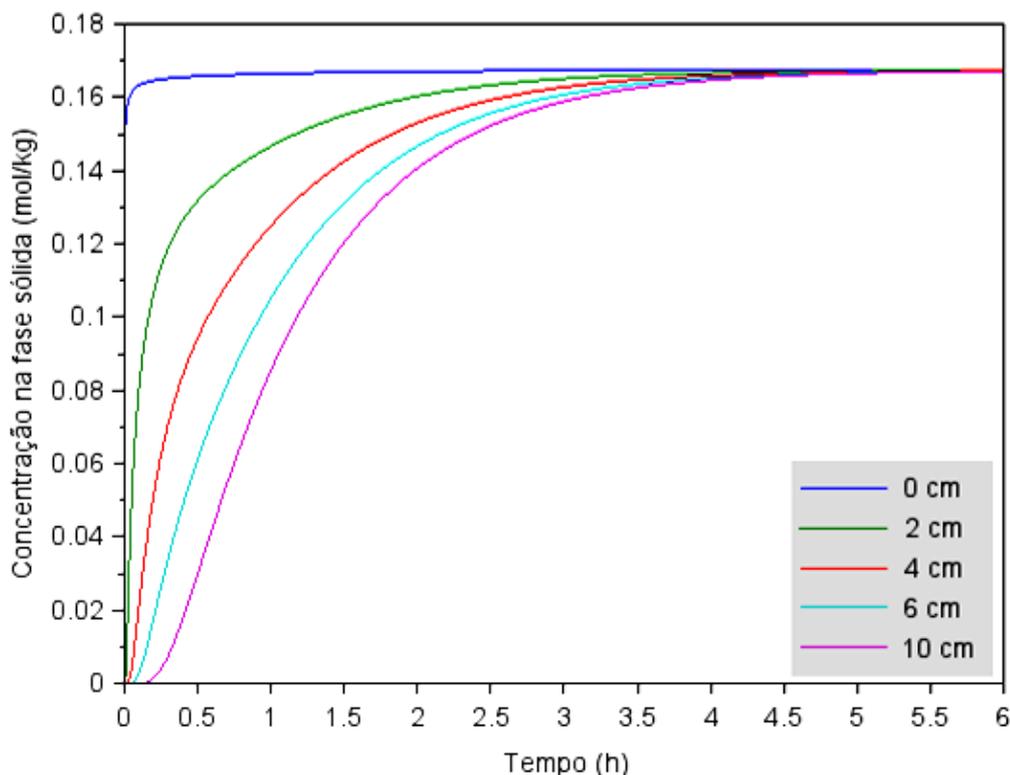


Figura 27 - Perfil de concentração na fase sólida em função do tempo.

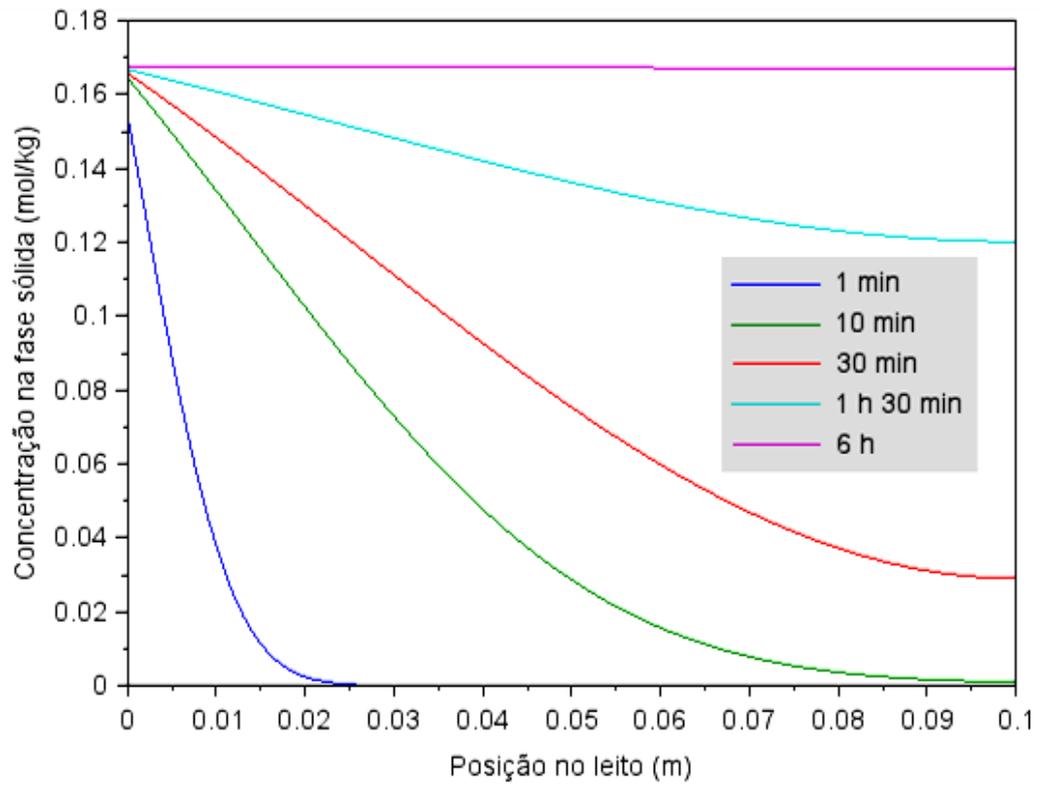


Figura 28 - Perfil de concentração na fase sólida em função da posição no leito.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou o bagaço de malte como bioissorvente alternativo na remoção do corante Neolan Preto WA, sendo as principais conclusões obtidas no estudo apresentadas a seguir:

- O bagaço de malte apresentou área superficial de 1,182 m<sup>2</sup>/g, volume total de poros igual a 0,004 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro de poros de 17,596 Å. Além disso, apresentou superfície irregular e heterogênea com cavidades em forma de poros.
- As melhores condições para a remoção do corante pelo bagaço de malte foram pH 8 e agitação de 150 rpm, utilizando o menor tamanho de partícula testado, 0,25-0,30 mm, atingindo a remoção de 90,1%.
- Apesar de o ponto de carga zero mostrar que o bagaço de malte possui caráter levemente ácido e o corante também ser ácido, a adsorção foi favorecida em pH levemente básico (pH 8). Porém, não houve diferença significativa na adsorção entre pHs 2, 4 e 8.
- O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais em batelada foi o de pseudo-segunda ordem, atingindo equilíbrio em 25 horas.
- O modelo de Isoterma que melhor descreveu as condições de equilíbrio para a adsorção em batelada foi a isoterma de Langmuir, com quantidade máxima adsorvida igual a 64,34 mg/g.
- A saturação do bioissorvente na coluna de leito fixo de 10 cm recheada com bagaço de malte ocorreu após 6 horas de operação.
- O modelo 1, que considera a Isoterma de Langmuir para descrever a fase sólida, foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção em coluna de leito fixo apesar de apresentar uma quantidade máxima absorvida maior do que a esperada e igual a 527,36 mg/g.
- Ao analisar a influência do termo difusivo no modelo 1 e o teste de influência da agitação, foi possível concluir que a etapa limitante da adsorção do corante Neolan Preto WA em bagaço de malte é a difusão intrapartícula.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, Aline da Rosa. **Compostos bioativos do bagaço de malte: fenólicos, capacidade antioxidante in vitro e atividade antibacteriana**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <<http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/Disserta%20ALINE%20ROSA.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2018, 11:00.

ALMEIDA, N. K. S.; GONÇALVES, G. C.; FURTADO, D. F.; VEIT, M. T. **Remoção de corante reativo usando o bagaço de malte como bioissorvente em sistema batelada**. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção: Gramado, 2018. Disponível em: <[http://scheneventos.com.br/eba/envio/files/242\\_arq1.pdf](http://scheneventos.com.br/eba/envio/files/242_arq1.pdf)>. Acesso em: 28 mai. 2018, 13:00.

BAI, R. S.; ABRAHAM, T. E. **Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans***. Water research: v. 36, p. 1224-1236, 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540100330X>>. Acesso em: 28 mai. 2018, 14:00.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances**. J. Am. Chem. Soc.: v. 73, p. 373–380, 1951. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01145a126?journalCode=jacsat>>. Acesso em: 21 out. 2017, 12:00.

BORBA, Carlos Eduardo. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/267400>>. Acesso em: 1 out. 2017, 17:00.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. J. Am. Chem. Soc.: v. 60, p. 309–319, 1938. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>. Acesso em: 21 out. 2017, 12:00.

CEN/TS 14774-1:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method (English version). August, 2004.

CEN/TS 15148:2005. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for determination of the content of volatile matter (English version). December, 2005.

CEN/TS 14775:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for determination of ash content (English version). August, 2004.

CERVBRASIL. Associação Brasileira da Indústria da Cerveja. Disponível em: <<http://cervbrasil.org.br/paginas/index.php?page=dados-do-setor>>. Acesso em: 5 out. 2017.

CHU, K. H. **Improved fixed bed models for metal biosorption**. Chemical Engineering Journal: v. 97, p. 233-239, 2004. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00214-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00214-6)>. Acesso em: 22 out. 2017, 18:00.

COCENZA, Gabriel Angelo Sgarbi. **Estudo comparativo entre a aplicação do carvão ativado pulverizado e a filtração em carvão ativado granular para uma estação de tratamento de água de 100 L/s**. Monografia de Conclusão de Curso - Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014. Disponível em: <<http://www.tcc.sc.usp.br/tce/disponiveis/18/180300/tce-03032015-095908/?&lang=br>>. Acesso em: 28 fev. 2018, 18:30.

CORDEIRO, Luana Gomes. **Caracterização e viabilidade econômica do bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011. Disponível em: <<http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/bitstream/tede/4012/1/arquivototal.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2018, 11:30.

CURBELO, Fabíola D. da Silva. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH14/Fabiola-Dias-da-Silva-Curbelo\\_PRH14\\_UFRN\\_M.pdf](http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH14/Fabiola-Dias-da-Silva-Curbelo_PRH14_UFRN_M.pdf)>. Acesso em: 25 set. 2017, 16:00.

EKMEKYAPAR, F.; ASLAN, A.; BAYHAN, Y. K.; ÇAKICI, A. **Biosorption of copper(II) by non-living lichen biomass of Cladonia rangiformis hoffm.** J. Hazardous Mater., v. 137, p.293-298, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406001270?via%3DIhub>>. Acesso em: 6 jun. 2018, 17:00.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. **BIOSORPTION OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY CHEMICALLY MODIFIED ORANGE PEEL**. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS: V. 185, P. 49-54. DISPONÍVEL EM: <[HTTPS://WWW.SCIENCEDIRECT.COM/SCIENCE/ARTICLE/PII/S030438941001477?VIA%3DIHUB](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941001477?via%3DIhub)>. ACESSO EM: 25 MAI. 2018, 20:00.

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: v. 124, p. 329-336, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651315301561>>. Acesso em: 5 out. 2017, 16:00.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. **Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas**. 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química: v. 3, n. 1, 2015. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/determinao-do-pcz-de-adsorventes-naturais-utilizados-na-remoo-de-contaminantes-em-solues-aquosas-22117>>. Acesso em: 28 mai. 2018, 09:00.

GHRIBI, A.; CHLENDI, M. **Modeling of fixed bed adsorption: application to the adsorption of an organic dye**. Asian Journal of Textile: v.1, p. 161-171, 2011. Disponível em: <<https://scialert.net/fulltextmobile/?doi=ajt.2011.161.171>>. Acesso em: 7 jun. 2018, 18:00

GONÇALVES, G. C.; FRANZ, R.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T.; FIAMETTI, K. G.; SILVA, G. M. C. **Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1113-20927-174593.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2018, 10:00.

GONÇALVES, G. C.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T. **Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir dos resíduos da indústria cervejeira**. X Congresso Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, 2014. Disponível em: <[http://www2.unifesp.br/home\\_diadema/eba2014/br/resumos/R0062-3.PDF](http://www2.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0062-3.PDF)>. Acesso em: 11 mar. 2018, 13:30.

GONÇALVES, G. C.; TESSARO, M.; VEIT, M. T.; BOMBARDELLI, C. **Estudo de remoção do azul de metileno utilizando bagaço de malte como biossorvente**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, 2016. Disponível em: <<https://proceedings.galoa.com.br/.../estudo...remocao-do-azul-de-metileno-utilizando-...>>. Acesso em: 11 mar. 2018, 10:40.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. **Corantes têxteis**. Química Nova. Sociedade Brasileira de Química: v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/25901>>. Acesso em: 04 set. 2017, 19:00.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochemistry: v. 34, p. 451-465, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)>. Acesso em: 27 out. 2017, 23:00.

HO, Yuh-Shan. **Review of second-order models for adsorption systems**. Journal of Hazardous Materials: v. 136, p. 681-689, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>>. Acesso em: 27 out. 2017, 22:00.

HOI, L. W. S.; MARTINCIGH, B. S. **Sugar cane plant fibres: separation and characterization**. Industrial Crops and Products: v. 47, p. 1-12, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013000976>>. Acesso em: 25 mai. 2018, 19:00.

INGLEZAKIS, Vassilis J.; POULOPOULOS, Stavros G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications**. Elsevier,

2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444527837>>. Acesso em: 30 ago. 2017, 20:00.

JELIĆ, I.; ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ, M.; DIMOVIĆ, S.; ANTONIJEVIĆ, D.; JOVIĆ, M.; ŠEROVIĆ, R.; SMIČIKLAS, I. **Utilization of waste ceramics and roof tiles for radionuclide sorption**. Process Safety and Environmental Protection: v. 105, p. 348-360, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582016302919>>. Acesso em: 22 set. 2017, 18:30.

KUNZ, Airton; ZAMORA, Patricio P.; MORAES, Sandra G. de; DURÁN, Nelson. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Química Nova: v. 25, n. 1, 2002. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol25No1\\_78\\_13.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol25No1_78_13.pdf)>. Acesso em: 27 ago. 2017, 15:00.

LIMA, Vitor Hugo. **Obtenção de nanocelulose via hidrólise ácida a partir do resíduo de bagaço de malte da produção de cerveja**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8799>>. Acesso em: 27 mai. 2018, 08:30.

LUZ, Adriana Dervanoski da. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa, Florianópolis, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/100668>>. Acesso em: 28 ago. 2017, 20:00.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., OLIVEIRA, S. P. D. de; KROUMOV, A. D. **Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models**. Environmental Technology: v. 35, p. 2356-2364, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2014.904445>>. Acesso em: 22 out. 2017, 18:30.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of Chemical Engineering**. 7 ed. McGraw-Hill, 2005.

MIOT, Hélio Amante. **Avaliação da normalidade dos dados em estudos clínicos e experimentais**. J. Vasc. Bras: v. 16, p. 88-91, 2017. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/jvb/v16n2/1677-5449-jvb-16-2-88.pdf>>. Acesso em: 04 jun. 2018, 07:00.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. **Brewers spent grain: generation, characteristics and potential applications**. Journal of Cereal Science: v. 43, p.1-14, 2006. Disponível em: <[http://immaculatebrewery.com/content/images/sciencepapers/Brewers%20spent%20grain\\_generation\\_characteristics\\_and%20potential%20applications.pdf](http://immaculatebrewery.com/content/images/sciencepapers/Brewers%20spent%20grain_generation_characteristics_and%20potential%20applications.pdf)>. Acesso em: 27 mai. 2018, 17:00.

NASCIMENTO, Ronaldo F. do; LIMA, Ari C. Alves de; VIDAL, Carla B.; MELO, Diego Q.; RAULINO, Giselle S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará: Fortaleza, 2014. Disponível em:

<[http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014\\_liv\\_rfdnascimento.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf)>.

Acesso em: 27 ago. 2017, 17:00.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI). Acid Black 52. Disponível em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/44135811#section=Top>>. Acesso em: 22 out. 2017, 10:00.

PAGAN, Érika Viana. **Reuso da água industrial: estudos de casos em indústrias têxteis**. Monografia de Conclusão de Curso - Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011. Disponível em:

<[http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC\\_2011\\_Pagan.pdf](http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2011_Pagan.pdf)>. Acesso em: 26 ago. 2017, 15:50.

PARKS, G. A.; BRUYN, P. L. **The zero point of charge of oxides**. J. Phys. Chem.: v. 66, p. 967–973, 1962. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100812a002>>. Acesso em: 21 out. 2017, 15:00.

RAFAEL, Helder Martins. **Biossorção do corante têxtil Preto Reafix Super 2R com bagaço de malte**. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, 2016. Disponível em:

<<https://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/13174>>. Acesso em: 2 mar. 2018, 15:00.

RIBEIRO, C.; BORDIGNON, V. A.; SCHEUFELE, F. B.; BORBA, C. **Remoção do corante reativo azul 5g pelas escamas do peixe *oreochromis niloticus* em coluna de leito fixo**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014. Disponível

em:<[https://www.researchgate.net/profile/Fabiano\\_Scheufele/publication/300655559\\_REMOCAO\\_DO\\_CORANTE\\_REATIVO\\_AZUL\\_5G\\_PELAS\\_ESCAMAS\\_DO\\_PEIXE\\_OREOCHROMIS\\_NILOTICUS\\_EM\\_COLUNA\\_DE\\_LEITO\\_FIXO/links/570d338a08aec783ddce1a49.pdf?origin=publication\\_list](https://www.researchgate.net/profile/Fabiano_Scheufele/publication/300655559_REMOCAO_DO_CORANTE_REATIVO_AZUL_5G_PELAS_ESCAMAS_DO_PEIXE_OREOCHROMIS_NILOTICUS_EM_COLUNA_DE_LEITO_FIXO/links/570d338a08aec783ddce1a49.pdf?origin=publication_list)>. Acesso em: 27 ago. 2017, 15:40.

ROBERTSON, J. A.; 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: v. 43, p. 890-896, 2010. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643810000381?via%3Dihub>>. Acesso em: 21 jun. 2018, 10:00.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R**. Química Nova: v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>>.

Acesso em: 20 mai. 2018, 17:00.

ROCHA, P. D.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. **Produção de adsorvente a partir de sabugo de milho para remoção de fenol em escalas laboratorial e industrial.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1545-18731-178592.pdf>>. Acesso em: 22 set. 2017, 18:00.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** John Wiley & Sons: New York, 1984.

SANTOS, Mateus Sales dos; RIBEIRO, Flavio de Miranda. **Cervejas e refrigerantes.** CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/downloads/cervejas\\_refrigerantes.pdf](http://www.crq4.org.br/downloads/cervejas_refrigerantes.pdf)>. Acesso em: 5 out. 2017, 10:00.

SCHEUFELE, F. B.; RIBEIRO, C.; MÓDENES, A. N.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. **Aplicação do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante Reativo Azul 5G.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0891-22778-169487.pdf>>. Acesso em: 29 mai. 2018, 18:00.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. **Adsorption of phenolic compounds on actived carbon.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008. Disponível em: <<http://tede.unioeste.br/handle/tede/1869#preview-link0>>. Acesso em: 1 out. 2017, 18:00.

SHALABY, N. H.; EWAIS, E. M. M.; ELSAADANY R. M.; AHMED, A. **Rice husk templated sludge as low cost dye and metal adsorbent.** Egyptian Journal of Petroleum: v. 26, p.661-668, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.006>>. Acesso em: 24 set. 2017, 14:00.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. **An analysis of variance test for normality: complete samples.** Biometrika: v. 52, p. 591-611, 1965. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/1f1d/9a7151d52c2e26d35690dbc7ae8098beee22.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2017, 11:00.

SYLVIA, N.; HAKIN, L.; FARDIAN, N.; YUNARDI. **Adsorption performance of fixed-bed column for the removal of Fe (II) in groundwater using activated carbon made from palm kernel shells.** Materials Science and Engineering: v. 334, 2018. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/334/1/012030/pdf>>. Acesso em: 7 jun. 2018, 18:00.

TABORDA, Inês Pinto. **Tratamento de águas contaminadas com crômio por adsorção em biossorventes catiónicos (cascas de crustáceos).** Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química - Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/58098/1/000136260.pdf>>. Acesso em: 20 mai. 2018, 09:00.

TECHNO COLOR CORPORATION. Product list for textile application. Disponível em: <<https://www.technocolor.org/products.html#sfree1a>>. Acesso em: 22 out. 2017, 11:00.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Química Nova: v. 24, n. 6, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>>. Acesso em: 20 mai. 2018, 08:30.

THOMAS, W. John; CRITTENDEN, Barry. **Adsorption Technology & Design**. Elsevier, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50003-3>>. Acesso em: 03 set. 2017, 14:00.

VIEIRA, Ana Carla. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012. Disponível em: <[http://projetos.unioeste.br/pos/media/File/energia\\_agricultura/pdf/Dissertacao\\_Ana\\_C\\_Vieira.pdf](http://projetos.unioeste.br/pos/media/File/energia_agricultura/pdf/Dissertacao_Ana_C_Vieira.pdf)>. Acesso em: 11 mar. 2018, 09:00.

VIJAYAKUMAR, Govindasamy et al. **Removal of Congo red from aqueous solutions by perlite**. Clean - Soil, Air, Water: v. 37, n. 4-5, p. 355-364, 2009.

WAHAB, M. A.; JELLALI, S.; JEDIDI, N. **Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling**. Bioresource Technology: v. 101, p. 5070-5075, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410002075>>. Acesso em: 25 mai. 2018, 19:30.

ZHANG, Zhanying *et al.* **Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse**. Chemical Engineering Journal: v. 178, p. 122-128, 2011.

## ANEXOS

ANEXO A - ROTINA EM SCILAB® PARA OBTER OS PARÂMETROS DOS MODELOS PROPOSTOS PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE NEOLAN PRETO WA EM BAGAÇO DE MALTE EM COLUNA DE LEITO FIXO, POR MEIO DE AJUSTE NÃO LINEAR.

```
clear
clc
close
```

```
//AJUSTE DO MODELO 1 (LANGMUIR) PARA LEITO DE 10cm.
```

```
//Parâmetros e valores constantes:
```

```
Ca0 = 0.3251; //Concentração inicial (mol/m³)
ep = 0.2548; //Porosidade do leito
rho = 363; //Densidade aparente (kg/m³)
u = 2.547; //Velocidade intersticial (m/h)
v = u/ep;
n = 100; //Número de divisões da coordenada espacial
L = 0.1; //Altura do leito (m)
dz = L/n; //Elemento diferencial
M = 1000; //Número de divisões da coordenada temporal
t0 = 0; //Tempo inicial
tf=6; //Tempo final (h)
```

```
function dydt=modelo_1(t, y, K) // q_max = K(1), K_L = K(2) e D = K(3)
```

```
Ca = zeros(1,n);
Cat = zeros(1,n);
B = (rho*K(1)*K(2)*(1-ep))/ep;
```

```
for i=1:n
    Ca(i)=y(i);
end
```

```
    Cat(1) = -(v/dz)*(Ca(1)-Ca0)*(1/((1+B/(1+K(2)*Ca(1))^2))) + (K(3)/dz^2)*(Ca(2)-
2*Ca(1)+Ca0)*(1/((1+B/(1+K(2)*Ca(1))^2))); //Primeiro ponto
```

```

for i=2:n-1
    Cat(i) = -(v/dz)*(Ca(i)-Ca(i-1))*(1/((1+B/(1+K(2)*Ca(i))^2))) + (K(3)/dz^2)*(Ca(i+1)-
2*Ca(i)+Ca(i-1))*(1/((1+B/(1+K(2)*Ca(i))^2)));          //Pontos intermediários
end

    Cat(n) = -(v/dz)*(Ca(n)-Ca(n-1))*(1/((1+B/(1+K(2)*Ca(n)).^2))) + (K(3)/dz^2)*(-
2*Ca(n)+2*Ca(n-1))*(1/((1+B/(1+K(2)*Ca(n))^2)));      //Ultimo ponto

    dydt=Cat';

endfunction

//Dados experimentais
t_exp10 = [0.0000; 0.0833; 0.1667; 0.3333; 0.5000; 1.0000; 1.5000; 2.0000; 2.5000;
3.0000; 4.0000; 4.5000; 5.0000; 6.0000];          //horas
Ca_exp10 = [0.0004; 0.0009; 0.0015; 0.0114; 0.0591; 0.1563; 0.2213; 0.2685; 0.2863;
0.3029; 0.3061; 0.3067; 0.3182; 0.3259];          //mol/m³

function f=Difference(K, m)

y0 = [zeros(n,1)];
tspan = linspace(t0,tf,M);
ycalc = ode('stiff',y0,t0,tspan',list(modelo_1,K));
Caff = interp1(tspan,ycalc(n,:),t_exp10,'spline');
f = Caff - Ca_exp10;

endfunction

x0 = [1.143 0.5279 1.7371];          //Estimativa inicial
[xopt,diffopt] = lsqr solve(x0,Difference,length(t_exp10))
fopt = sum(diffopt.^2)

```