

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

EMANUELE SANSANA DELGOBO
JOELMA CORRÊA

**APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTO CERVEJEIRO NA
BIOSSORÇÃO DO CORANTE AMARELO REAFIX B8G: ESTUDOS
CINÉTICO, DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA
2019

EMANUELE SANSANA DELGOBO
JOELMA CORRÊA

**APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTO CERVEJEIRO NA
BIOSSORÇÃO DO CORANTE AMARELO REAFIX B8G: ESTUDOS
CINÉTICO, DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientadora: Prof.^a Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli.

Coorientadora: Bruna Cassia da Silva.

PONTA GROSSA
2019



TERMO DE APROVAÇÃO

APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTO CERVEJEIRO NA BIORSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO REAFIX B8G: ESTUDOS CINÉTICO, DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO.

por

EMANUELE SANSANA DELGOBO

JOELMA CORRÊA

Monografia apresentada no dia 26 de novembro de 2019 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. As candidatas foram arguidas pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Fábio Neves Puglieri
(UTFPR)

Bel. Adriane Zanutto
(UTFPR)

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Orientadora

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso.

Dedicamos esse trabalho a Deus, aos nossos familiares, amigos e a todos que foram contribuição em nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus, que com sua infinita sabedoria nos guiou durante a realização de cada etapa neste trabalho.

Agradecemos aos nossos familiares, pelo incentivo durante todo o curso.

À nossa orientadora Prof. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli pela oportunidade que nos concedeu desde o momento da iniciação científica até o trabalho de conclusão de curso. Por todas as sugestões concedidas, pela disponibilidade em partilhar seus conhecimentos, pela participação em nossa graduação, pelas palavras de motivação durante os momentos difíceis e pela amizade construída durante esse período.

À nossa coorientadora Bruna Cassia da Silva, pelas sugestões e auxílio no desenvolvimento desta pesquisa. Agradecemos também ao vínculo formado durante esse período.

Aos nossos amigos, pelo apoio prestado durante o curso, por tornarem mais alegres nosso período universitário.

À microcervejaria Brauerei Schultz por conceder nossa principal matéria prima, o bagaço de malte.

À empresa AGS Química pelo fornecimento dos corantes utilizados nesta pesquisa.

À UTFPR, pelos materiais disponibilizados e instalações cedidas durante esse trabalho.

Ao professor doutor Fábio Neves Puglieri e a bacharel Adriane Zanutto por contribuírem com seus conhecimentos e comporem a banca examinadora deste trabalho.

Ao professor Antonio Carlos Frasson que nos auxiliou constantemente durante a qualificação deste trabalho.

A todos os professores que partilharam seu conhecimento e desenvolveram nossa capacitação profissional durante todo o curso, especialmente àqueles que despertam em nós a curiosidade em relação a Engenharia Química.

Agradecemos uma à outra, pela amizade e companheirismo que obtivemos durante o curso e que certamente manteremos depois desta etapa.

“Ama-se mais o que se conquista com esforço.”

Benjamin Disraeli

RESUMO

DELGOBO, Emanuele Sansana. CORRÊA Joelma. **Aproveitamento de Subproduto Cervejeiro na Biossorção do Corante Têxtil Amarelo Reafix B8G: Estudos Cinético, de Equilíbrio e Termodinâmico.** 2019. 92 p. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

A proposta deste trabalho foi avaliar a eficiência do bagaço de malte na remoção do corante têxtil Amarelo Reafix B8G (AR-B8G) em solução aquosa, por meio do uso da técnica de biossorção, realizada em sistema batelada. Os testes foram subdivididos em cinco etapas: testes de caracterização, testes operacionais, teste cinético, de equilíbrio e termodinâmico. Na primeira etapa, foi realizado a caracterização da morfologia da biomassa antes e após a biossorção pela análise MEV. Pelo pH_{PCZ} 6,0 obtido constatou-se que a remoção é favorecida em pHs ácidos. Na segunda etapa foi verificado que o pH 2 foi mais efetivo para remoção do corante AR-B8G. A granulometria do bagaço de malte não interferiu significativamente no percentual de remoção, conseqüentemente optou-se pela utilização da biomassa sem peneiramento. Nas etapas seguintes, foi avaliada a influência da temperatura na biossorção a partir de testes realizados sob diferentes tempos. Pela avaliação da cinética foi obtido o tempo de equilíbrio de 24 horas, atingindo a remoção de cerca de 96% de contaminante. É possível enfatizar que a partir dos primeiros 10 minutos, a biossorção foi superior à 50% e em 60 minutos a remoção de corante AR-B8G foi superior à 90%. O modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais. O processo foi caracterizado como exotérmico e espontâneo a partir dos parâmetros de entalpia e energia livre de Gibbs, respectivamente, sinalizando que a biossorção foi favorável pelo ponto de vista termodinâmico. A energia de ativação de $28,0182 \text{ kJ mol}^{-1}$ evidenciou que a remoção ocorreu por fisissorção. A isoterma de equilíbrio que melhor caracterizou os dados experimentais foi a isoterma de Langmuir-BET. O teste em efluente real atingiu a remoção de cerca de 74% apesar da elevada DQO existente. Com os resultados obtidos, foi proposto uma alternativa para redução dos impactos ambientais provenientes das indústrias têxteis, pela otimização dos processos de tratamento de efluentes abrindo espaço para o desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis, dentro do contexto da economia circular.

Palavras-chave: Corante. Bagaço de malte. Biossorção. Indústrias têxteis. Tecnologias sustentáveis.

ABSTRACT

DELGOBO, Emanuele Sansana. CORRÊA Joelma. **Utilization of Brewer Byproduct in Reafix B8G Yellow Textile Dye Biosorption: Kinetic, Balance and Thermodynamic Study.** 2019. 92 p. Graduation Work Bachelor Degree in Chemical Engineering – Federal University of Technology - Paraná. Ponta Grossa, 2019.

The purpose of this study was to evaluate the efficiency of malt bagasse in the removal of the Reafix B8G (AR-B8G) Yellow textile dye in aqueous solution, using the biosorption technique, performed in a batch system. The tests were subdivided into five stages: characterization tests, operational tests, kinetic, equilibrium and thermodynamic tests. In the first stage, the characterization of biomass morphology was performed before and after biosorption by SEM analysis. From the obtained pHPCZ 6.0 it was found that the removal is favored at acidic pHs. In the second stage it was verified that the pH 2 was more effective to remove the dye AR-B8G. The grain size of the malt bagasse did not significantly affect the percentage of removal, therefore it was decided to use the biomass without screening. In the following steps, the influence of temperature on biosorption was evaluated from tests performed under different times. By kinetics evaluation the equilibrium time of 24 hours was obtained, reaching the removal of about 96% of contaminant. It can be emphasized that from the first 10 minutes, biosorption was greater than 50% and in 60 minutes the removal of AR-B8G dye was greater than 90%. The Pseudo-Second Order kinetic model fitted the experimental data better. The process was characterized as exothermic and spontaneous from the enthalpy and free energy parameters of Gibbs, respectively, indicating that the biosorption was favorable from the thermodynamic point of view. The activation energy of 28.0182 kJ mol⁻¹ showed that the removal occurred by physisorption. The equilibrium isotherm that best characterized the experimental data was the Langmuir-BET isotherm. Actual effluent testing achieved removal by about 74% despite high COD. With the obtained results, it was proposed an alternative to reduce the environmental impacts from the textile industries, by optimizing the effluent treatment processes, making room for the development of new sustainable technologies, within the context of the circular economy.

Keywords: Dye. Bagasse of malt. Biosorption. Textile industries. Sustainable technologies.

LISTA DE EQUAÇÕES

$q_e = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m_s}$	Equação 1	Quantidade de adsorvato na fase sólida (mg g ⁻¹)
$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	Equação 2	Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren
$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$	Equação 3	Forma linear da Equação de Lagergren
$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t$	Equação 4	Modelo de pseudo-segunda ordem linearizado
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	Equação 5	Equação linearizada de Elovich
$q_t = k_i t^{0,5} + x$	Equação 6	Modelo cinético de Difusão Intrapartícula
$q_{eq} = \frac{q_0 B_s C_{eq}}{(C_s - C_{eq})[1 + (B_s - 1)\left(\frac{C_{eq}}{C_s}\right)]}$	Equação 7	Modelo de adsorção BET
$q_{eq} = \frac{k_K b_K C_{eq}}{(1 + b_K C_{eq})^{n_K}}$	Equação 8	Modelo de adsorção de Khan
$q_{eq} = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_{eq})$	Equação 9	Modelo de adsorção de Temkim
$q_{eq} = \frac{k_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^g}$	Equação 10	Modelo de adsorção de Redlich-Peterson
$q_{eq} = \frac{k_T C_{eq}}{a_T + C_{eq}^{1/\tau}}$	Equação 11	Modelo de adsorção de Toth
$q_{eq} = \frac{q_1 b_1 C_{eq}}{1 + b_1 C_{eq}} + \frac{q_2 b_2 C_{eq}}{(C_2 - C_{eq})[1 + (B_2 - 1)\left(\frac{C_{eq}}{C_2}\right)]}$	Equação 12	Modelo de adsorção de Langmuir-BET
$q_{eq} = q_{max} \left(\frac{b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \right)$	Equação 13	Isoterma de Langmuir
$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} b_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}}$	Equação 14	Forma linearizada da Isoterma de Langmuir
$q_{eq} = K_F C^{n_F}$	Equação 15	Isoterma de Freundlich
$\ln q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C$	Equação 16	Forma linearizada da Isoterma de Freundlich
$k_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}}$	Equação 17	Constante de equilíbrio de adsorção
$\Delta G^0 = -RT \ln k_d$	Equação 18	Energia livre de Gibbs
$\ln k_d = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{-\Delta S^0}{R}$	Equação 19	Cálculo da entalpia e da entropia
$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$	Equação 20	Forma linearizada da Equação de Arrhenius
$C = \frac{Abs - 0,017}{0,0133}$	Equação 21	Curva de calibração experimental

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Economia Linear	23
Figura 2	- Economia Circular.....	24
Figura 3	- Fluxograma geral do processo de geração de resíduos industriais.....	26
Figura 4	- Fluxograma de processo genérico da produção de cerveja..	29
Figura 5	- Esquema ilustrativo de um sistema de lodos ativados convencional.....	35
Figura 6	- Tipos de Isotermas de Adsorção.....	43
Figura 7	- Sequência dos procedimentos experimentais.....	49
Figura 8	- MEV do bagaço de malte (a) antes e (b) após a bioadsorção. - Ampliação de 500 vezes.....	57
Figura 9	- Dados de equilíbrio para a bioadsorção do corante AR-B8G (lote 2018) pelo bagaço de malte em diferentes temperaturas.....	72
Fotografia 1	- Agitador Eletromagnético com Peneiras Redondas (Bertel – AAKER).....	50
Gráfico 1	- Determinação do ponto de carga zero do bagaço de malte.....	58
Gráfico 2	- Curva de calibração para o corante AR-B8G (lote 2017).....	59
Gráfico 3	- Influência do pH sobre a banda de absorção do corante AR-B8G (lote 2017).....	61
Gráfico 4	- Influência do pH na bioadsorção do corante AR-B8G (lote 2017).....	62
Gráfico 5	- Diâmetro das partículas da biomassa e a remoção média do corante AR-B8G (lote 2017).....	63
Gráfico 6	- Percentual de remoção de corante AR-B8G (lote 2017).....	64
Gráfico 7	- Bioadsorção do corante AR-B8G (lote 2017) em diferentes temperaturas.....	65
Gráfico 8	- Modelos cinéticos <i>versus</i> dados experimentais (30°C).....	68
Gráfico 9	- Resultados para o teste de equilíbrio para bioadsorção do corante AR-B8G (lote 2017) pelo bagaço de malte.....	69
Gráfico 10	- Plotagem gráfica do modelo linearizado das isotermas (a) Langmuir e (b) Freundlich, para bioadsorção do corante AR-B8G (lote 2017) pelo bagaço de malte.....	71
Gráfico 11	- Ajuste linear dos parâmetros da Equação de Arrhenius.....	77
Gráfico 12	- Espectros do efluente antes e após a bioadsorção com bagaço de malte.....	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classes de corantes e suas características.....	31
Quadro 2 – Propriedades físico-químicas do corante amarelo reativo	32
Quadro 3 – Dados do setor têxtil brasileiro.....	33
Quadro 4 – Diferenças no processo de fisiossorção e quimiossorção.....	37
Quadro 5 – Novos Modelos de Isotermas de Adsorção.....	44
Quadro 6 – Capacidade máxima de adsorção de corantes e suas respectivas isotermas para o biossorvente bagaço de malte.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Separação do bagaço de malte por diâmetro das partículas.....	51
Tabela 2 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação para biossorção do corante AR-B8G.....	67
Tabela 3 – Parâmetros e coeficientes de determinação para o ajuste não-linear das isotermas de adsorção aos dados experimentais de equilíbrio...	73
Tabela 4 – Parâmetros termodinâmicos da biossorção do corante AR-B8G (lote 2017) pelo bagaço de malte.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS

α	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
aR	Parâmetro ajustável da isoterma de Redlich-Peterson (L mg^{-1})
aT	Parâmetro ajustável da isoterma de Toth (L mg^{-1})
A	Constante de Arrhenius ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
AT	Parâmetro ajustável da isoterma de Temkim (L mg^{-1})
β	Relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação (g mg^{-1})
b	Parâmetro ajustável da isoterma de Temkim (J g mol^2)
b_1	Parâmetro ajustável da isoterma de Langmuir-BET (L mg^{-1})
b_2	Parâmetro ajustável da isoterma de Langmuir-BET (L mg^{-1})
b_K	Parâmetro ajustável da isoterma de Khan (L mg^{-1})
b_L	Constante de adsorção de Langmuir do adsorvato (L mg^{-1})
B_s	Energia de interação com a superfície do adsorvente (L mg^{-1})
C	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})
C_0	Concentração inicial do corante na solução (mg L^{-1})
C_2	Parâmetro ajustável da isoterma de Langmuir-BET (L mg^{-1})
C_{eq}	Concentração do poluente no equilíbrio em um tempo qualquer (mg L^{-1})
C_s	Concentração para formação da monocamada (mg L^{-1})
E_a	Energia de ativação (J mol^{-1})
g	Parâmetro adimensional ajustável da isoterma de Redlich-Peterson
ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH°	Varição da entalpia (kJ mol^{-1})
k_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
kd	Constante adimensional de equilíbrio de adsorção
K_F	Constante adimensional de Freundlich
k_i	Constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0,5}$)
k_K	Parâmetro ajustável da isoterma de Khan (mg g^{-1})
kR	Parâmetro ajustável da isoterma de Redlich-Peterson (L mg^{-1})
kT	Parâmetro ajustável da isoterma de Toth (mg g^{-1})
min	Minuto
ms	Massa do bioissorvente (g)

n_F	Constante adimensional de Freundlich
n_T	Parâmetro adimensional ajustável da isoterma de Toth
q_0	Capacidade de adsorção em monocamada (mg g^{-1})
q_1	Parâmetro ajustável da isoterma de Langmuir-BET (mg g^{-1})
q_2	Parâmetro ajustável da isoterma de Langmuir-BET (mg g^{-1})
q_e	Corante adsorvido no equilíbrio em (mg g^{-1})
q_{eq}	Quantidade máxima de adsorvato adsorvido por unidade de massa de biossorvente em equilíbrio (mg g^{-1})
q_{max}	Quantidade máxima de adsorvato adsorvida (mg g^{-1})
q_t	Corante adsorvido no tempo t em (mg g^{-1})
R	Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R^2	Coeficiente de correlação
rpm	Rotações por minuto
ΔS°	Varição de entropia ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
T	Temperatura de operação (K)
t	Tempo de adsorção (min)
V	Volume da solução (L)
x	Intersecção da reta com o eixo q
χ^2	Distribuição qui-quadrado

LISTA DE SIGLAS

AR-B8G	Corante Amarelo Reafix B8G
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
HCl	Ácido Clorídrico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetros
pH _{PZC}	Ponto de Carga Zero
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta Visível

LISTA DE ACRONÔMIOS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
CervBrasil	Associação Brasileira da Indústria da Cerveja
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FAO	Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura
FISQP	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químico
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento
PSTA	Processos de Separação e Tecnologia Ambiental
STAR	Sistemas de Tratamentos e Aproveitamento de Resíduos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. HIPÓTESE.....	21
1.2. OBJETIVO GERAL.....	21
1.2.1. Objetivos Específicos.....	21
1.3. JUSTIFICATIVA.....	22
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	23
2.1. ECONOMIA CIRCULAR.....	23
2.2. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	26
2.2.1. Cervejarias E Seus Resíduos: Bagaço De Malte.....	28
2.3. CORANTES TÊXTEIS.....	30
2.3.1. Corante Amarelo Reafix B8G (AR-B8G).....	32
2.4. INDÚSTRIA TÊXTIL E PRODUÇÃO DE EFLUENTES.....	33
2.4.1. Tratamento de efluentes têxteis.....	35
2.5. ADSORÇÃO E BIOSSORÇÃO.....	36
2.5.1. Biossorventes.....	38
2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	38
2.6.1. Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem.....	40
2.6.2. Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem.....	41
2.6.3. Modelo Cinético de Elovich.....	41
2.6.4. Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula.....	42

2.7.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	42
2.7.1.	Isoterma de Langmuir.....	45
2.7.2.	Isoterma de Freundlich.....	45
2.8.	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	47
3.	METODOLOGIA.....	49
3.1.	PREPARO DA BIOMASSA.....	50
3.1.1.	Caracterização da Biomassa.....	51
3.1.2.	Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	51
3.2.	CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	52
3.3.	TESTES PRELIMINARES.....	52
3.3.1.	Influência do pH na banda de absorção.....	52
3.3.2.	Teste de variações no pH e sua influência na biossorção.....	53
3.3.3.	Efeito da granulometria na biossorção.....	53
3.4.	TESTE CINÉTICO.....	54
3.5.	TESTE DE EQUILÍBRIO.....	54
3.6.	TESTE EM EFLUENTE REAL.....	55
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1.	PREPARO DA BIOMASSA.....	56
4.1.1.	Caracterização da biomassa.....	56
4.1.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
4.1.1.2.	Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	57
4.2.	PREPARO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS.....	59

4.2.1. Curva de calibração.....	59
4.3. TESTES PRELIMINARES.....	60
4.3.1. Influência do pH na banda de absorção.....	60
4.3.2. Teste de variações no pH e sua influência na bioissorção.....	61
4.3.3. Efeito da granulometria na bioissorção.....	63
4.4. TESTE CINÉTICO.....	64
4.4.1. Modelos cinéticos.....	66
4.5. TESTE DE EQUILÍBRIO.....	69
4.5.1. Isotermas de adsorção.....	70
4.6. ESTUDO TERMODINÂMICO.....	75
4.7. TESTE EM EFLUENTE REAL.....	78
5. CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	80
5.1. CONCLUSÃO.....	80
5.2. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

1. INTRODUÇÃO

Devido à globalização do mercado, à crescente demanda de recursos naturais e ao consumismo supérfluo, tem-se aumentado o volume de lixo produzido. Somados a isso, há o descarte inadequado de rejeitos, efluentes e materiais perigosos, causando a contaminação de diversos ecossistemas, dentre eles solos, rios, lagos e mananciais.

Nesse contexto econômico, a Indústria Têxtil e o setor de Confecção Brasileiro, que estão a quase 200 anos no país, apresentam destaque tanto na sociedade quanto no cenário mundial. Isso é comprovado por dados apresentados pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) (2018), que mostram que o Brasil é o quarto maior produtor e consumidor de denim – tecido produzido a partir do algodão trançado utilizado para fabricação de jeans – do mundo e o quarto maior produtor de malhas do mundo.

Contudo, é possível ressaltar que durante o processo de produção têxtil utilizam-se grandes volumes de água, especialmente durante a etapa de tingimento, que confere cor ao material e valor agregado ao produto final. Após a etapa de lavagem, os efluentes gerados permanecem com as características do processo original, conferindo-lhes uma composição complexa provinda dos corantes e demais produtos químicos utilizados.

Para diminuir as consequências resultantes do lançamento de resíduos, são aplicados tratamentos físicos, químicos e/ ou biológicos. Os processos tradicionais não são capazes de degradar os corantes reativos, os quais são formados por ligações covalentes e se caracterizam por apresentar, em sua estrutura, um ou mais grupamentos ($-N=N-$) ligados a sistemas aromáticos conferindo-lhes maior estabilidade química (KUNZ et al., 2002). Estes grupamentos estão presentes nos azocorantes e estas características foram relacionadas a efeitos genotóxicos no organismo (YAMJALA; NAINAR; RAMISETTI, 2016).

Valendo-se de novas soluções industriais, que estabeleçam o mínimo impacto sobre o meio ambiente, surge a economia circular. Hoje, as empresas começam a visualizar a economia circular como uma oportunidade estratégica de promover seus produtos ou serviços, de modo a satisfazer as necessidades humanas, aliando práticas sustentáveis com tecnologia e lucratividade.

Desse modo, para a remoção destes poluentes, é possível utilizar outras soluções tecnológicas, dando destaque para a adsorção, que consiste na ligação entre uma espécie na fase líquida (adsorvato) a um sólido (adsorvente) até que seja atingido o equilíbrio entre as concentrações no sistema.

Atualmente um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativado, apesar do seu custo elevado. Todavia, é possível aplicar a técnica de biossorção, que é um processo de purificação de água, no qual poluentes são removidos das soluções aquosas pela sorção sobre biomassas. Os incentivos da técnica estão associados ao baixo custo dos biossorventes e a alta eficiência de descontaminação de efluentes contendo baixas concentração de contaminantes, como metais pesados e corantes têxteis.

Na região dos Campos Gerais, nota-se que o bagaço de malte, é um dos biossorventes com possível aplicabilidade para a técnica de biossorção. Trata-se de um subproduto da indústria cervejeira, utilizado majoritariamente como ração animal. É um dos principais subprodutos do processo principal e sua quantidade gerada é excessiva. Como o lucro provindo de seu descarte é mínimo, utilizá-lo para outra finalidade agregará valor a este resíduo.

Para avaliar a eficiência do processo, serão realizados testes em condições operacionais adequadas, para descobrir as características das interações entre o adsorvato/ adsorvente. Além da aplicação de equações e de modelos matemáticos, que denotarão a cinética, o tempo de equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos do sistema.

Alguns estudos recentes nesta área são: Honorio (2013), que utilizou como biossorvente, a casca de soja. Zanutto, Silva e Pietrobelli (2015), assim como Rafael (2017), utilizaram o bagaço de malte para remoção de corantes reativos em meio ácido. As pesquisas citadas identificaram excelentes resultados, sendo a casca de soja e o bagaço de malte considerados potenciais adsorventes no processo de remoção de corantes industriais.

Assim, o trabalho foi baseado na utilização de técnicas laboratoriais, para avaliar a biossorção do corante reativo escolhido – Amarelo Reafix B8G (AR-B8G), encontrando seus parâmetros operacionais, para definir as melhores condições técnicas e econômicas de aplicabilidade do bagaço de malte como biossorvente devido as características dessa matéria prima, sua disponibilidade e abundância na região dos Campos Gerais.

1.1. HIPÓTESE

Elevados percentuais de remoção de corantes têxteis são obtidos com a utilização de biossorventes. Em condições operacionais adequadas, apresenta-se efetividade na remoção do corante Amarelo Reafix B8G (AR-B8G) pelo subproduto cervejeiro bagaço de malte.

1.2. OBJETIVO GERAL

Aproveitar o subproduto cervejeiro bagaço de malte para avaliar o percentual de remoção do corante Amarelo Reafix B8G, em sistema batela, valendo-se de parâmetros operacionais e estudos cinético, de equilíbrio e termodinâmico.

1.2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Definir condições operacionais a partir de testes preliminares;
- Determinar o tempo de equilíbrio de biossorção em sistema batelada;
- Realizar o teste cinético e analisar a cinética de biossorção valendo-se de modelos matemáticos teóricos;
- Avaliar, a partir do teste termodinâmico, a distribuição de equilíbrio e determinar a capacidade máxima de biossorção, em batelada, a partir das isotermas de equilíbrio;
- Caracterizar a biomassa utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ponto de Carga Zero (pH_{PZC});
- Testar a aplicabilidade do processo em um efluente real.

1.3. JUSTIFICATIVA

O presente trabalho parte da necessidade de tratamentos alternativos, econômicos e de fácil aplicabilidade industrial para evitar o descarte inadequado dos efluentes têxteis, visando a minimização dos impactos ambientais causados pelos contaminantes presentes nestes.

Diante desta realidade, há a necessidade de utilizar produtos e materiais de forma cíclica, ou seja, sem a geração de resíduos ou com a minimização de resíduos gerados. Esta é uma dentre as estratégias abrangentes pela Economia Circular, que favorece o não desperdício de matérias primas naturais e gera ganhos ambientais e econômicos para o país.

Os tratamentos tradicionais (biológicos, químicos e físicos) já são realizados antes do descarte dos efluentes têxteis, contudo, sua coloração permanece mesmo após a utilização desses processos. Assim, uma alternativa aplicável para a problemática é a sorção, que aliada aos sorventes naturais, otimizam os tratamentos existentes, valendo-se de uma técnica operacional com baixo custo devido aos materiais utilizados e que apresentam ganhos pela reinserção cíclica de subprodutos e/ou resíduos industriais.

A realização deste estudo está vinculado ao grupo de pesquisa de Sistemas de Tratamentos e Aproveitamento de Resíduos (STAR) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa, departamento de Engenharia Química.

Logo, fundamenta-se a utilização do bagaço de malte para o estudo de remoção do corante Amarelo Reafix B8G, devido à abundância do subproduto nos Campos Gerais pelo potencial cervejeiro regional, sua pouca aplicabilidade comparada a quantidade produzida, baixo custo e o vínculo à pesquisas sustentáveis com bons resultados prévios.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico foram descritas as características dos resíduos agroindustriais, enfatizando o bio-sovente em estudo, bagaço de malte; a indústria têxtil, seus principais procedimentos e a utilização de corantes reativos em seus efluentes; o processo de bio-adsorção, cinética de adsorção e isothermas de adsorção.

2.1. ECONOMIA CIRCULAR

O desenvolvimento da indústria seguiu o modelo produtivo originado nos séculos XVIII e XIX durante a Revolução Industrial. Os avanços tecnológicos e a produção em massa transformaram não só o setor econômico e industrial como também as relações entre os padrões de consumo e o meio ambiente. Diante disto, a economia mundial tem sido construída através do modelo linear de negócios, que consiste na extração de matérias-primas e recursos naturais, transformação/beneficiamento, consumo e por fim, no descarte como resíduo, representado pela Figura 1.

Figura 1 – Economia Linear.

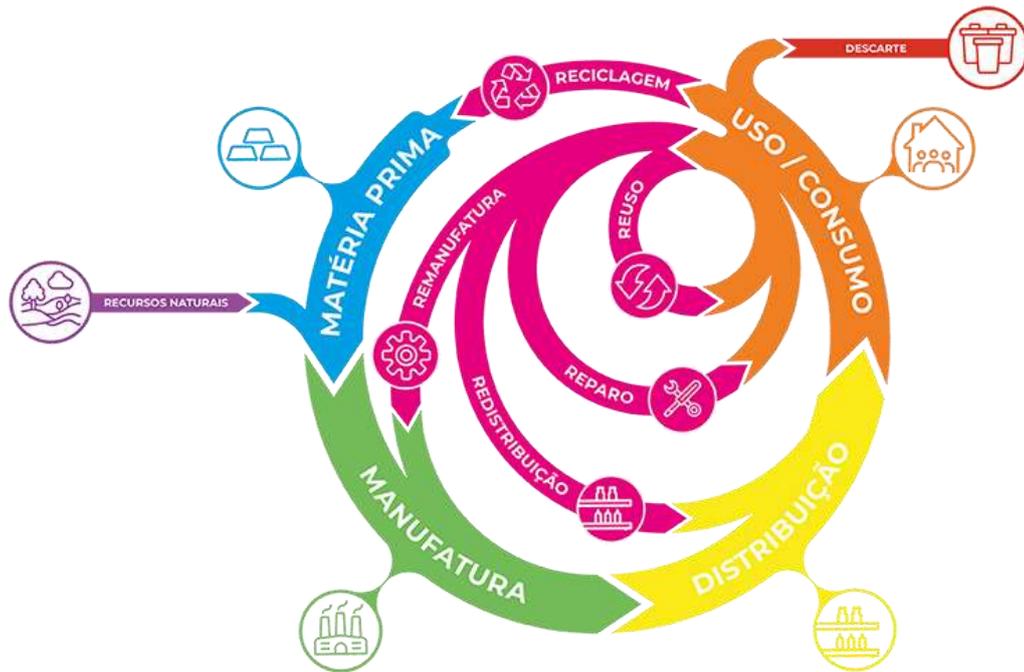


Fonte: Saccól (2018).

O aumento da produção e do consumo está diretamente ligado ao aumento da extração de recursos naturais e da disposição de resíduos. Desse modo, o modelo linear demonstrou-se insustentável e ineficiente, visto que os recursos naturais não são ilimitados. Nesse contexto, a Economia Circular está sendo inserida

como uma alternativa estratégica para remodelar a cadeia produtiva atual, objetivando a diminuição do uso de recursos naturais e a produção de resíduos. A Economia Circular pode ser compreendida através da Figura 2, onde materiais e recursos são utilizados em fluxos cíclicos juntamente com sua logística.

Figura 2 – Economia Circular.



Fonte: Saccól (2018).

A Economia Circular é um modelo de crescimento econômico delineado para alcançar eficiência no uso de matérias-primas através da adoção das estratégias de redução/reutilização/reciclagem, que se traduzem em reduções drásticas na adição de recursos e descargas poluentes por unidade de produção. É construída na ecologia industrial tradicional que promove a reestruturação dos processos industriais ao longo das linhas de ecossistemas, em que os resíduos de um produtor manufatureiro se transformam na adição de recurso de outro (CARDOSO, 2015).

Além da possibilidade de criar produtos com ciclos múltiplos de uso a Economia Circular reduz o uso de recursos e elimina o desperdício. Produtos e serviços são elaborados para circular de modo eficiente e materiais podem retornar

para a cadeia produtiva. Se determinado componente de um produto não puder ser recolocado na produção da empresa que o fabricou, poderá ser transformado pelo seu fornecedor ou por terceiro que tenha interesse, conseqüentemente novos fluxos de receita são gerados (AZEVEDO, 2015).

De acordo com a Confederação Nacional da Indústria (2019):

A recuperação de recursos, produto como serviço, compartilhamento, insumos circulares, extensão da vida do produto, virtualização, e a maximização de uso dos produtos, são alguns preceitos da economia circular. Incluindo-se o uso matéria-prima secundária, tecnologias que reduzem gasto de energia e produtos com maior durabilidade e facilidade de manutenção e reciclagem. Este modelo pode ser aplicado em qualquer escala, tanto para indivíduos, organizações e cidades (CNI, 2019).

Assim, devido à necessidade da reinserção de subprodutos e resíduos no processo produtivo, associado com a maximização do uso de produtos acabados, extensão de vida do produto e virtualização, o conceito de Economia Circular é facilmente aplicado as indústrias de qualquer setor e em qualquer escala.

De acordo com *Ellen Mac Arthur Foundation* (2017), a Economia Circular está fundamentada em três princípios, cada um deles voltado para diversos desafios relacionados a recursos que a economia industrial enfrenta: 1. Preservar o valor do capital natural, de modo a controlar estoques finitos e equilibrando os fluxos de recursos renováveis, estendendo a vida útil do produto; 2. Otimizar a produção de recursos, resultando no uso limitado, eficiente e reduzido de recursos primários, incluindo a coleta de resíduos, reciclagem de recursos, recuperação de energia e uso de energias renováveis; 3. Fomentar a eficácia do sistema, minimizando as externalidades negativas durante o ciclo de produção e consumo. São exemplos de externalidades negativas a poluição do ar e água.

Um estudo publicado em janeiro de 2019 pela ONU, revelou que “apenas 9% da economia global é circular, ou seja, reutilizamos menos de 10% das 92,8 bilhões de toneladas de minerais, combustíveis fósseis, metais e biomassa usados todos os anos em processos produtivos”. Neste contexto, a utilização do subproduto bagaço de malte, oriundo do processo cervejeiro apresenta-se como um modelo de sustentabilidade, em que o propósito é manter a utilidade transformando-o em um

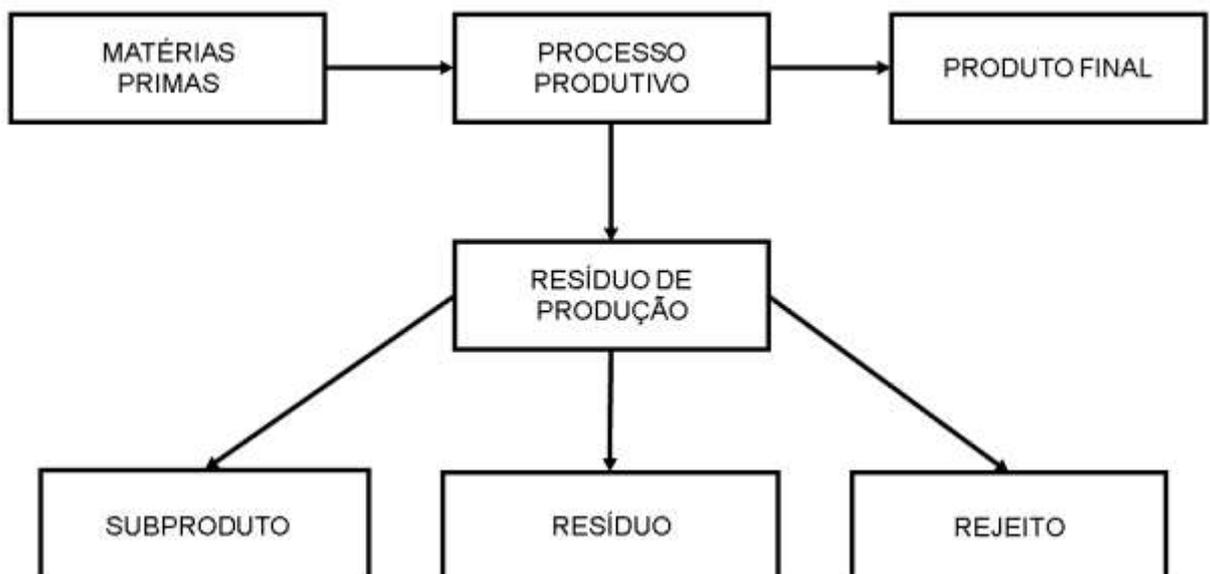
novo recurso para um processo, minimizando assim os resíduos e maximizando o aproveitamento dos recursos naturais.

2.2. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

O conceito de subproduto aplica-se a substâncias resultantes de processos, que possuem valor agregado e podem ser utilizados sem a necessidade de tratamentos prévios. Os rejeitos são inaproveitáveis sem a realização de algum processamento anterior, restando apenas a sua disposição final. Atualmente, a geração de resíduos sem tratamento adequado ou com destinos incorretos é um dos maiores problemas ambientais existentes.

A geração de resíduos é intrínseca aos processos produtivos, como é possível verificar pela Figura 3 sendo, portanto, resíduos, subprodutos e/ ou rejeitos do produto principal, ligado especialmente aos setores alimentícios, de bens de consumo e energia.

Figura 3 – Fluxograma geral do processo de geração de resíduos industriais.



Fonte: Autoria própria (2019).

A partir do fluxograma, é possível notar que os resíduos são partes inerentes aos processos industriais. Assim, fez-se necessário a criação de leis que regulamentem os tipos de resíduos gerados. O Art 3º da Lei Nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010, institui a definição de rejeitos, resíduos sólidos e reutilização. Perante a Lei mencionada, definem-se:

Rejeitos: resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada; Resíduos Sólidos: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível; Reutilização: processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química (BRASIL, 2010).

Deste modo, a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) propõe gerir as diretrizes para que se vigore a diminuição de descartes em aterros sanitários, a preservação de recursos naturais e a obtenção de vantagem econômica com a valorização dos resíduos. Tais restrições buscam a implantação de tratamentos eficientes e alternativos para os resíduos apontados pela lei.

O trabalho de Rosa *et al.* (2011) apontou que os resíduos podem representar perda de biomassa e de nutrientes, além de aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que acarreta a poluição de solos e de corpos hídricos pela lixiviação de compostos, bem como, estão tornando-se sinalizadores de problemas de saúde pública. Contudo, o elevado custo associado ao tratamento, ao transporte e à disposição final dos efluentes gerados tem efeito direto sobre o preço do produto final.

A Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura (FAO, 2013), estimou que a produção mundial de resíduos agroindustriais atingiu 1,3 bilhão de toneladas por ano, sendo que, 1/3 dos alimentos potencialmente destinados ao consumo humano foram desperdiçados, seja como resíduos, oriundos do processamento ou como perda na cadeia produtiva.

Como alternativa para reduzir os impactos ambientais provenientes dos setores industriais, resíduos alimentícios como bagaço de casca de laranja, casca de

arroz, bagaço de cana-de-açúcar, e bagaço de malte têm sido alvo de diversos estudos, especialmente para utilização destes materiais como bioabsorventes (FERRARI, 2009; SAFA; BHATTI, 2011; SHEUFELE, 2014; SILVA, 2019).

No estudo de Simionato *et al.* (2014), utilizou-se da quitina extraída das crisálides do bicho-da-seda no preparo da quitosana para remoção dos corantes azul de remazol e negro de remazol 5, em pH ácido. Outros trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se de celulose bacteriana e pó de serragem de madeira para a retirada dos contaminantes oriundos das indústrias têxteis (RICACZESKI, 2017; BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017).

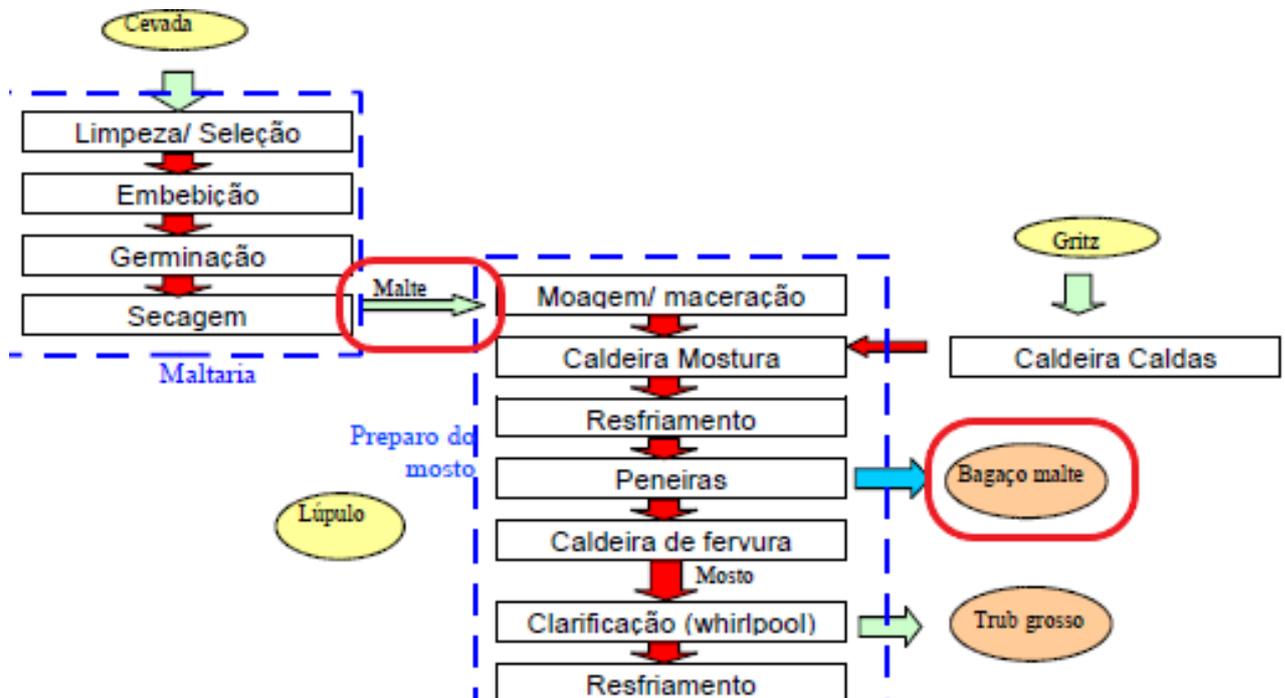
Salienta-se que os bioabsorventes são sólidos de origem vegetal ou microrganismos utilizados na retenção, remoção ou recuperação de substâncias em um ambiente líquido (COSSICH *et al.*, 2000). Estão presentes, em abundância, na natureza, possuem baixo custo e são biodegradáveis. Portanto, tornam-se atrativos para serem utilizados no tratamento de águas residuais em geral, sendo que os efluentes têxteis serão o enfoque do presente trabalho.

2.2.1. Cervejarias E Seus Resíduos: Bagaço De Malte

De acordo com a CervBrasil, o Brasil apresenta cerca de 117 mil hectares plantados com cereais destinados à produção de cervejas. Em 2016, o país fabricou 14,1 bilhões de litros de cerveja, tornando-se o terceiro maior produtor mundial, estando atrás da China e dos EUA. Pelos dados apresentados pelo Portal Brasil (2017), cerca de 610 cervejarias estão registradas no MAPA, fabricando 7.540 produtos, divididos entre cervejas e chopes.

A produção de cerveja é realizada a partir do malte, produto resultante da germinação parcial dos grãos da cevada, pela sua fermentação. Este bagaço provém do processo de obtenção do mosto, pela fervura do malte moído e dos adjuntos, que após a filtração, resulta num resíduo que atualmente é destinado para ração animal (AQUARONE, 2001). As etapas do processamento industrial, que envolvem o bagaço de malte, são demonstradas pelo fluxograma específico representado na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma de parte do processo de produção de cerveja.



Fonte: Adaptado de Cervejas e Refrigerantes (CETESB, 2005).

É possível verificar através do fluxograma, que as etapas diretamente ligadas ao subproduto agroindustrial estão correlacionadas a parte inicial do processo, envolvendo a realocação do bagaço na maltaria e também durante a preparação do mosto. Ressalta-se ainda que durante o envase e distribuição final, existem perdas do produto como um todo, além das embalagens utilizadas para distribuição.

O bagaço residual pode servir como tratamento ambiental alternativo, representando cerca de 85% do total dos subprodutos gerados. Possui fibras e proteínas, sendo considerado um material lignocelulósico contendo aproximadamente 17% de celulose, 28% de hemicelulose e 28% de lignina (MUSSATTO, 2004).

A escolha do bagaço de malte para realização deste estudo se deu ao fato de que este é um subproduto abundante na região dos Campos Gerais e de fácil obtenção, além de apresentar características desejáveis, para ser utilizado como bioissorvente, pela sua composição.

2.3. CORANTES TÊXTEIS

Os corantes têxteis conferem cor as fibras dos tecidos, a partir do tingimento. Atualmente, o consumidor exige algumas características básicas com relação à fixação em relação à luz e a viabilidade econômica. A forma de fixação do corante à essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver ligações iônicas, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e ligações covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Desse modo, os corantes são desenvolvidos para resistir ao desbotamento pela ação da luz, a exposição à elevadas temperaturas e a ação enzimática dos detergentes. Pelo uso de aditivos químicos, a degradação desses compostos é lenta e, por vezes, ineficaz (AKSU; TESER, 2005).

Kimura *et al.* (1999) afirmaram que a cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. Exemplificando, destaca-se que os grupos auxocromos sulfônicos podem estar presentes em meio aquoso em concentrações menores que 1 ppm, todavia, eles continuarão detectáveis por métodos espectrofotométricos em águas residuárias.

Assim, devido à diversidade de corantes na atualidade, existem diversos tipos de classificações possíveis para diferenci-los, sendo que uma delas, separa-os entre naturais e sintéticos. Por definição da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2012), os corantes naturais são obtidos a partir de algum tipo de vegetal ou, eventualmente, animal. Enquanto os corantes sintéticos são aqueles obtidos laboratorialmente e apresentam composição química definida.

Outra possível divisão, vale-se dos estudos de Guaratini e Zanoni (2000), em que é possível classificar os corantes têxteis pelo modo de fixação à fibra têxtil, conforme o Quadro 1.

CLASSE	CARACTERÍSTICAS
CORANTES REATIVOS	Alta solubilidade em água; ligação covalente entre o corante e a fibra, conferindo maior estabilidade na cor do tecido tingido.
CORANTES DIRETOS	Capacidade de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals; alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.
CORANTES AZÓICOS	Corante insolúvel em água; alto padrão de fixação; elevada resistência contra luz e umidade.
CORANTES ÁCIDOS	Aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética; fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.
CORANTES À CUBA	Aplicado à tintura de algodão; produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos; custo elevado.
CORANTES DE ENXOFRE	Tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul, marinho, marrom; apresentam boa fixação; formadores de resíduos altamente tóxicos.
CORANTES DISPERSIVOS	Insolúvel em água; utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas: acetato celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.
CORANTES PRÉ-METALIZADOS	Utilizados para tintura de fibras protéicas e poliamida; conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

Quadro 1 – Classes de corantes e suas características.

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000).

Atualmente, a maioria dos corantes utilizados são sintéticos e, dentre estes, os corantes reativos apresentam predominância, pelo tingimento de materiais como lã, nylon e algodão – fibra que representa o maior consumo no mercado brasileiro.

De acordo com Honorio (2013), os corantes reativos apresentam entre 60 e 90% de fixação. Desse modo, quando utilizados em escala industrial, resultam em problemas ambientais visto que uma porcentagem do corante é descartada juntamente com as águas residuárias do processo têxtil, contaminando diversos ecossistemas.

2.3.1. Corante Amarelo Reafix B8G (AR-B8G)

O corante Amarelo Reafix B8G (AR-B8G), em estudo, foi produzido pela empresa AGS Química (Barueri, São Paulo) (FISPQ, 2008). Trata-se de um corante reativo, com grupos azo (-N=N-) ligados a anéis aromáticos, grupos sulfonato (SO_3^-), monoclorotriazina e vinilsulfona.

O Quadro 2 denota as propriedades físico-químicas do corante amarelo reativo:

CORANTE AMARELO REATIVO	
Nome técnico	Sódio 7-[[2-[(aminocarbonil)amino]-4-[[4-[[5-amino-4-sulfo-2-[(4sulfox)etil]sulfonil]fenil]azo]fenil]amino]-6-Cloro-1,3,5-triazin-2il]amino]fenil]azo]-1,3,6-naftalenotrisulfonato
Massa molecular	1160,50 g mol ⁻¹
Solubilidade (água)	100 g L ⁻¹ a 30 °C
Densidade	694 kg m ⁻³
pH	6,8 (20 g L ⁻¹)
Grupo cromóforo	Azo
Cor	Castanho avermelhado

Quadro 2 – Propriedades físico-químicas do corante amarelo reativo.

Fonte: Adaptado de FISQP (2008).

Todos os corantes reativos apresentam características nocivas a ambientes aquáticos, devido à resistência de suas ligações, especialmente os grupos azo (-N=N-) que conferem ao corante alta toxicidade e resistência a biodegradação devido à estabilidade a cor do tecido.

2.4. INDÚSTRIA TÊXTIL E PRODUÇÃO DE EFLUENTES

A posição brasileira nos setores têxteis e de confecções é notável no cenário mundial. O país é autossuficiente em produção de algodão, a fibra mais utilizada industrialmente na atualidade. Alguns dados fornecidos pela ABIT (2019), referentes ao ano de 2017, comprovaram em números esse posicionamento evidente, como evidenciado pelo Quadro 3:

DADOS FINANCEIROS		DADOS PRODUTIVOS		DADOS EMPREGATÍCEOS	
Indicadores	Valores	Indicadores	Valores	Indicadores	Valores
Faturamento da Cadeia Têxtil e de Confecção	US\$ 51,58 bilhões	Produção Média Têxtil	1,3 milhão de toneladas	Trabalhadores	1,5 milhão de empregados diretos e 8 milhões se adicionarmos os indiretos e efeito renda, dos quais 75% são de mão de obra feminina
Investimentos no Setor	R\$ 3,1 milhões				
Exportações (sem fibra de algodão)	US\$ 1,0 bilhão	Número de Empresas	27,5 mil em todo o País (formais)	Posição Empregatícia Brasileira	2º. maior empregador da indústria de transformação, representando 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento
Importações (sem fibra de algodão)	US\$ 5,0 bilhões				

Quadro 3 – Dados do setor têxtil brasileiro.

Fonte: Adaptado de ABIT (2019).

Assim, é verificado que o Brasil apresenta a maior Cadeia Têxtil completa do Ocidente, desde as etapas de produção das fibras, fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e varejo. Contudo, apesar do grande potencial

econômico e social das Indústrias Têxteis, elas representam um grande problema ambiental.

Em conformidade aos estudos de Daneshvar et al. (2012), este setor é responsável pelo consumo de aproximadamente 60% dos corantes sintéticos existentes. Sendo que destes, 10 a 15% são descartados nos efluentes, após a etapa de tingimento, cuja tecnologia consiste em processos escolhidos de acordo com a fibra têxtil; suas características estruturais; compatibilidade entre corante e material a ser tingido; questões econômicas; entre outras.

Os efluentes gerados apresentam características extremas em seu descarte, como temperaturas elevadas e pH alterado devido às características básicas do meio e ácidas dos corantes.

Assim, essas condições modificam ecossistemas aquáticos, os quais estão acostumados com circunstâncias mais brandas e dificilmente resistem às mudanças drásticas. Somados a isso, a coloração intensa, que permanece após tratamentos tradicionais de efluentes, bloqueia a passagem de luz nos corpos d'água dificultando a fotossíntese. A presença de hidrocarbonetos – compostos tóxicos – aumentam a potencialidade carcinogênica e ocasiona disfunções metabólicas nos seres humanos.

A composição do efluente têxtil depende do tipo de processo e da fibra processada, contudo, em consonância a pesquisa realizada por Soares (1998), a composição média dos efluentes pode ser dada por: sólidos totais na faixa de 1000 a 1600 mg.L⁻¹; DBO, de 200 a 600 mg.L⁻¹; alcalinidade total de 300 a 900 mg.L⁻¹; sólidos em suspensão, de 30 a 50 mg.L⁻¹.

A Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA,

“Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências” (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE CONAMA, 2005).

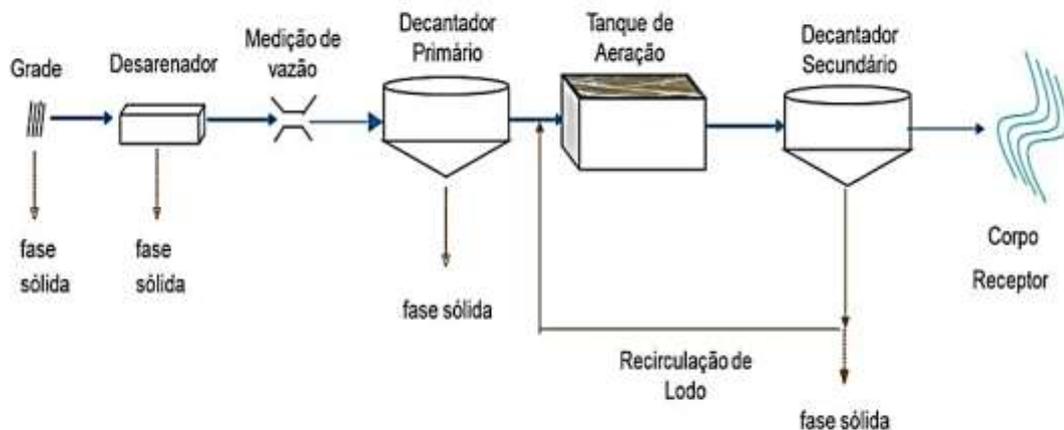
Estabelecendo a necessidade de realização de Estudos de Impacto Ambiental-EIA, às expensas do empreendedor responsável pelo lançamento e o estabelecimento de tratamento e exigências para este lançamento. Assim, pela legislação é permitido gerar alteração do corpo receptor, cuja coloração final deve permanecer em níveis inferiores à 75 unidades de cor (75 mg Pt L⁻¹). O método

aplicado é chamado de APHA-Hazen ou escala platina-cobalto, em que trata-se de uma escala padronizada de avaliação da cor da água para detectar os tons de amarelo típicos de efluentes urbanos e de águas contendo matéria orgânica.

2.4.1. Tratamento de efluentes têxteis

O principal tratamento empregado nos efluentes têxteis é consistido pelo sistema de lodos ativados, em que ocorre a oxidação da matéria orgânica em meio aeróbio. Os efluentes gerados passam por tratamentos físicos (gradeamento, desarenadores e decantadores) e químicos (tanques de aeração e desinfecção) cujo procedimento é demonstrado pela Figura 5, com as etapas mencionadas por Metcalf & Eddy (1991).

Figura 5 – Esquema ilustrativo de um sistema de lodos ativados convencional.



Fonte: LERVOLINO (2019).

A Indústria Têxtil baseia seus processos de tratamento na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados, visto que o sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (KUNZ et al., 2002).

No entanto, esse sistema provoca excesso de lodo de difícil remoção, conseqüentemente não é uma opção viável para o tratamento de efluentes têxteis a longo prazo devido as paradas operacionais do sistema somados ao elevado custo para o tratamento e descarte dos lodos nos corpos receptores.

Pela Resolução N° 430 do CONAMA, de 13 de maio de 2011, existem condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Pelo Art. 3 dessa normativa, as indústrias têxteis e lavanderias devem apresentar tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos seus efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor.

Desse modo é necessário o surgimento de métodos alternativos no tratamento de resíduos industriais, que apresentem maior eficiência, especialmente para a decomposição da coloração residual que não é removida facilmente em tratamentos tradicionais, devido as características físico-químicas do efluente e do tempo de contato entre os compostos envolvidos no processo.

Estudos relativos à biodegradação, ao tratamento com ozônio, a fotocatalise heterogênea, além de processos físicos e processos combinados, estão em desenvolvimento para o melhoramento da remoção desses contaminantes.

Em convergência aos estudos de Silva e Pietrobelli (2017), este trabalho tem enfoque na técnica de bioissorção, que baseia-se na utilização resíduos, subprodutos ou rejeitos como bioissorvente e que possui extrema aplicabilidade em corantes reativos, como é o caso do corante em estudo, AR-B8G.

2.5. ADSORÇÃO E BIOSSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno interfacial que permite a transferência física de um soluto (adsorvato) presente em uma fase fluida (líquido ou gás) para uma superfície sólida (adsorvente), ficando retido em consequência das interações com as partículas que constituem o sólido. O adsorvato não se dissolve no sólido, mas permanece em sua superfície ou em seus poros, pela atuação de interações físicas ou ligações químicas. Dependendo da natureza das forças superficiais a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física é um processo reversível em que a força de interação é relativamente fraca e pode ser atribuída às forças de Van der Waals, sem a ocorrência de uma reação química, com baixo calor de adsorção e deposição de multicamada de adsorvato na superfície do adsorvente. Na adsorção química ocorre a formação de uma ligação química, por meio da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Ao contrário da adsorção física, na adsorção química o processo é irreversível e o adsorvato é distribuído em monocamadas sobre a superfície do adsorvente (CASTELLAN, 2012; FOUST et al., 2012). As principais diferenças entre os processos de fisiossorção e quimiossorção são evidenciadas no Quadro 4:

FISIOSSORÇÃO	QUIMIOSSORÇÃO
Forças de Van der Waals	Ligações covalentes e forças eletrostáticas
Sem transferência de elétrons	Pode ocorrer transferência de elétrons
Energia de adsorção de 2 a 6 kcal mol ⁻¹	Energia de adsorção de 10 a 200 kcal mol ⁻¹
Fenômeno generalizado a qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
O composto adsorvido pode ser removido através de vácuo à temperatura de adsorção	O composto adsorvido só pode ser removido pela aplicação de vácuo à temperatura acima da de adsorção
Ocorrência de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Só há formação de monocamadas
Ocorre abaixo da temperatura crítica	Ocorre também a altas temperaturas, devido à necessidade de ionização para liberar calor
Processo lento ou rápido	Processo lento
O adsorvente quase não é afetado	O adsorvente apresenta modificações na superfície

Quadro 4 – Diferenças no processo de fisiossorção e quimiossorção.

Fonte: Foust et al (1982).

A biossorção por sua vez é um tipo de processo de separação que ocorre a partir da ligação de um poluente na fase fluida (adsorvato) a um material sólido de origem natural (biossorvente). A biossorção pode envolver uma combinação de

mecanismos de transporte ativos e passivos, que incluem: adsorção física, adsorção química, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação (AKSU, 2001; FIORENTIN et al., 2015).

O comportamento e desempenho da biossorção são afetados pelas características físicas e químicas de cada um dos biossorbentes, além do processo e suas condições de funcionamento. As características dos biossorbentes e sorbatos incluem a composição, estrutura, tipo de grupos funcionais carregados e descarregados e o tamanho de partícula (BARROS, 2017).

2.5.1. Biossorbentes

Processos que possuam o termo sorção incluído se referem à passagem de substâncias de uma fase para outra (BALDISSARELI, 2006). Nesse sentido, a biossorção utiliza uma biomassa como biossorvente, o que torna o custo do tratamento de efluentes mais acessível. A eficiência do processo está diretamente relacionada ao tipo de biossorvente aplicado.

Com isso, a escolha do material é de extrema importância, uma vez que pode definir a viabilidade da técnica. Além da elevada área superficial e tamanho de poro, dentre as principais características desejáveis para um adsorvente, se relacionam: a seletividade do material para permitir a fina separação; estabilidade térmica e química; propriedades cinéticas e transporte favoráveis para sorção rápida; resistência mecânica; elevada capacidade de ser regenerado; e baixo custo (SEADER, HENLEY e ROPER, 2010).

2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A adsorção é baseada no contato entre adsorvato/adsorvente e sua efetividade é verificada pela diminuição da concentração de contaminantes, em solução aquosa, com o tempo. Ela ocorrerá até que o equilíbrio seja atingido, ou seja, até que a concentração de poluentes removida permaneça invariável, pela saturação da biomassa.

A cinética de adsorção é utilizada para determinar a velocidade de com que as moléculas (adsorvato) são adsorvidas pelo material adsorvente. E o tempo de

equilíbrio representa o tempo de residência necessário para que a adsorção seja completa. Ambos os parâmetros são obtidos a partir do estudo cinético e representam fatores essenciais para descrever a capacidade de um adsorvente em relação à taxa de adsorção (HONORIO, 2013).

Para determinar a taxa de adsorção, que muitas vezes apresenta uma cinética complexa devido às características físicas e químicas do adsorvente e da transferência de massa existente na solução, é possível utilizar-se de modelos cinéticos, que são equações matemáticas que descrevem o processo. Os modelos cinéticos podem ser classificados em difusivos e reação em superfície.

Os modelos difusivos baseiam-se em três etapas consecutivas: (1) difusão no filme na fase líquida em torno da partícula de adsorvente; (2) difusão no líquido no interior dos poros do adsorvente, conhecida como difusão intrapartícula, a qual pode ser dividida em: (a) difusão nos macroporos e (b) difusão nos microporos; e (3) adsorção e dessorção entre o adsorbato e os sítios ativos disponíveis no adsorvente (SHEUFELE, 2014).

Os modelos de reação em superfície mais utilizados são os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda e Elovich. Em conformidade com Fogler (2009), considera-se que a cinética do processo global de adsorção é limitada apenas pela reação química na superfície do adsorvente, sem considerar as etapas difusivas anteriores.

A partir de ajustes dos modelos citados aos dados cinéticos experimentais realiza-se a identificação do modelo que melhor descreve o sistema de adsorção. Para tal, determina-se a quantidade de adsorbato na fase sólida (q_e , mg g⁻¹) valendo-se da Equação 1:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m_s} \quad (1)$$

Em que: V é o volume da solução (L); C_0 é a concentração inicial do corante na solução (mg L⁻¹); C_{eq} é a concentração do poluente no equilíbrio em um tempo qualquer (mg L⁻¹) e m_s é a massa do bioadsorvente (g).

2.6.1. Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

O método de Pseudo-Primeira ordem adota que a força motriz da adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, durante o tempo do processo, e a concentração da fase sólida no equilíbrio sendo que a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz (PIETROBELLI, 2012).

O modelo de Pseudo-Primeira ordem é a denominação dada a equação de primeira ordem de Lagergren, representado pela Equação 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

Em que: q_t é a quantidade de corante adsorvido no tempo t em (mg g^{-1}); q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio em (mg g^{-1}); k_1 é a constante de velocidade de adsorção de Pseudo-Primeira ordem (min^{-1}) e t é tempo de adsorção (min).

Integrando a Equação 2 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se a forma linear da Equação de Lagergren (Equação 3).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (3)$$

A obtenção dos parâmetros do modelo pode ser feita a partir do ajuste linear aos dados experimentais pelo gráfico de $\log(q_{eq} - q_t)$ versus t , em que q_t é obtido a partir do coeficiente linear e K_1 a partir do coeficiente angular da reta (CRAESMEYER, 2013).

2.6.2. Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

Assim como o modelo de Pseudo-Primeira ordem, o modelo de Pseudo-Segunda ordem adota que a força motriz de adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, em qualquer tempo do processo, e a concentração da fase sólida no equilíbrio, contudo, no caso de Pseudo-Segunda ordem a adsorção é proporcional ao quadrado da força motriz. Assim sendo, a velocidade de adsorção é controlada pela difusão externa e a resistência à transferência de massa é dada pela camada externa do sólido (PIETROBELLI, 2012).

Sugere-se que nesse método, a etapa limitante do processo de bioadsorção é a quimiossorção e que há o envolvimento de forças de compartilhamento ou troca de elétrons entre o sorvato e o sorvente (HO; MCKAY, 1998). Seu modelo linearizado é apresentado pela Equação 4:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (4)$$

No qual: K_2 é a constante de velocidade de adsorção de Pseudo-Segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). A partir do gráfico de $(1/q_t)$ versus t , pelo ajuste linear deste modelo aos dados experimentais, determinando-se assim, os parâmetros cinéticos.

2.6.3. Modelo Cinético de Elovich

A equação de Elovich é uma equação cinética envolvendo processo de quimiossorção (LOW, 1960; PEERS, 1965). Debrassi et al. (2011) indica que por este modelo, tratam-se de sistemas com superfícies de adsorção heterogêneas. Aplica-se sua equação linearizada para solução do método (Equação 5).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

As constantes α e β representam a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação (g mg^{-1}) e elas podem ser determinadas pelo coeficiente angular e linear da reta, respectivamente, obtidos pelo gráfico de q_t versus $\ln t$.

2.6.4. Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula

A difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção é a difusão intrapartícula (YANG; AL-DURI, 2005). Desse modo, a velocidade de difusão é controlada pela fase lenta da reação. Quando a difusão do soluto é pelos sítios do sólido, utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula para descrever o comportamento. (CRAESMEYER, 2013).

O ajuste do modelo aos dados experimentais é dado pela Equação 6:

$$q_t = k_i t^{0,5} + x \quad (6)$$

Sendo que k_i simboliza a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0,5}$) e x é a intersecção da reta com o eixo q .

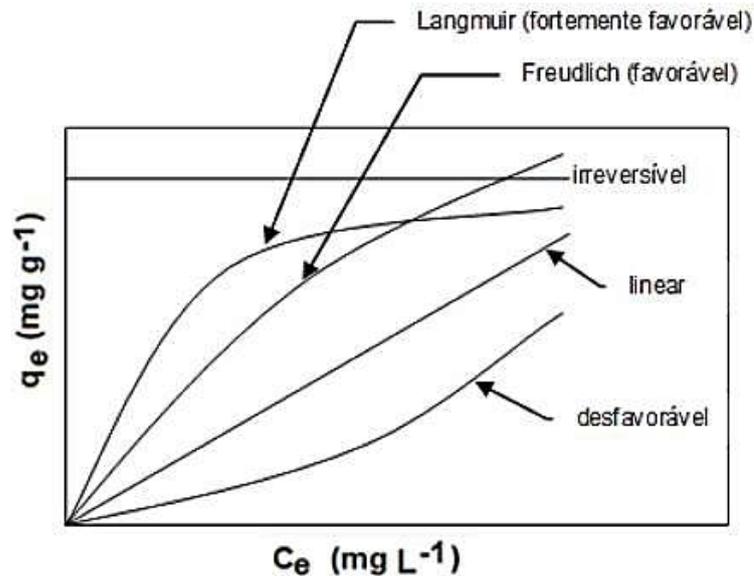
A difusão intrapartícula é aplicada a materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna altamente desenvolvida (BASIBUYUK; FORSTER, 2003).

2.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A partir das isotermas de adsorção – medidas sob temperatura constante, valendo-se da capacidade de adsorção e a afinidade entre o adsorvato/adsorvente, são úteis quando o equilíbrio é atingido, ou seja, quando não é possível verificar variações na concentração da solução. A utilização das isotermas permite prever o desempenho sob determinadas condições operacionais e com isso dimensionar equipamentos necessários para o processo (PIETROBELLI, 2012).

Existem várias isotermas passíveis de aplicação, contudo, o comportamento das mais utilizadas é descrito pela Figura 6, relacionando a concentração de adsorvato na fase fluida (C_e) e a quantidade de adsorvato no adsorvente (q_e):

Figura 6 – Tipos de Isotermas de Adsorção.



Fonte: McCABE *et al.* 2001, p. 21.

Estudos realizados por Pietrobelli (2012), Ferreira (2014) e Steffen (2014), demonstram que a partir das isotermas de adsorção é possível representar os dados de equilíbrio na biossorção, pois a relação de equilíbrio é estabelecida apenas entre as espécies químicas inicialmente presentes no sistema. Assim, independentemente da existência de outras espécies químicas no biossorvente, não há interferência na concentração de compostos finais removidos.

As isotermas convexas, presentes na Figura 6, demonstram processos favoráveis e a quantidade de poluente adsorvido pelo adsorvente é alta mesmo em concentrações baixas de adsorvato na fase fluida (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 2005). As isotermas comumente testadas são de Langmuir e Freundlich, contudo, pelo avanço tecnológico novas modificações aos sistemas tradicionais foram aplicadas. A partir do Quadro 5, são demonstradas as equações específicas correlacionadas as

isotermas de adsorção disponíveis na literatura, as quais também serão utilizados para a avaliação do equilíbrio da biossorção do corante AR-B8G pelo bagaço de malte.

MODELOS	EQUAÇÕES		INFORMAÇÕES ADICIONAIS
BET	$q_{eq} = \frac{q_0 B_s C_{eq}}{(C_s - C_{eq})[1 + (B_s - 1)(\frac{C_{eq}}{C_s})]}$	Equação 7	Modificação de Langmuir; sítios e superfície homogênea do adsorvente; multicamadas com energia menor.
Khan	$q_{eq} = \frac{k_K b_K C_{eq}}{(1 + b_K C_{eq})^{n_K}}$	Equação 8	Modificação de Langmuir; multicamada; superfície heterogênea.
Temkim	$q_{eq} = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_{eq})$	Equação 9	Modificação de Freundlich; distribuição uniforme das energias de ligação.
Redlich-Peterson	$q_{eq} = \frac{k_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^g}$	Equação 10	Modificação de Langmuir e Freundlich; aplicada para sistemas homogêneos e heterogêneos.
Toth	$q_{eq} = \frac{k_T C_{eq}}{a_T + C_{eq}^{1/n_T}}$	Equação 11	Modificação de Langmuir; adsorção em multicamada; superfície homogênea.
Langmuir-BET	$q_{eq} = \frac{q_1 b_1 C_{eq}}{1 + b_1 C_{eq}} + \frac{q_2 b_2 C_{eq}}{(C_2 - C_{eq})[1 + (B_2 - 1)(\frac{C_{eq}}{C_2})]}$	Equação 12	Combinação das isotermas de Langmuir e BET, adsorção em multicamadas.

Quadro 5 – Novos Modelos de Isotermas de Adsorção.

Fonte: Adaptado de Ruthven, 1984; Redlich e Peterson, 1959; Toth, 1971; Fiorentin et al, 2010; Módenes et al, 2015; Scheufele, 2014.

Sendo: $q_0, B_s, C_s, k_K, b_K, b, A, k_R, a_R, g, k_T, a_T, n_T, q_1, b_1, q_2, b_2$ e C_2 parâmetros ajustáveis das isotermas BET, Khan, Temkim, Redlich-Peterson, Toth e Langmuir-BET, respectivamente.

2.7.1. Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração de soluto presente na solução. É suposto que a superfície do sólido é coberta por vários sítios, cujos quais, podem ocupar uma molécula adsorvida. Os sítios são equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. Esta isoterma é dada pela Equação 13:

$$q_{eq} = q_{max} \left(\frac{b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \right) \quad (13)$$

Na qual, q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de biossorvente em equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} é quantidade máxima de adsorvato adsorvida (mg g^{-1}); b_L é a constante de adsorção de Langmuir do adsorvato (L mg^{-1}) e C_{eq} é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A forma linearizada da Equação 10 é representada pela Equação 14:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} b_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (14)$$

As constantes q_{max} e b_L , da isoterma de Langmuir, são determinadas através do coeficiente linear e angular da reta, obtidos a partir do gráfico de $\frac{C_{eq}}{q_{eq}}$ versus C_{eq} .

A adsorção é completa quando todos os sítios estiverem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato. Para esse modelo a adsorção é constante, ou seja, a energia do adsorvido é a mesma em qualquer ponto da superfície e independente da presença de moléculas adsorvidas na vizinhança, sendo todos os pontos equivalentes (OLIVEIRA, 2011).

2.7.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1906) é a isoterma mais antiga. Enquanto o modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre em monocamada, o modelo de Freundlich adota que a adsorção acontece em multicamadas tornando-a adequada para caracterização de processos com adsorventes de superfície heterogênea (BRUNO, 2008), em que se admite distribuição exponencial de calores de adsorção representada pela Equação 15:

$$q_{eq} = K_F C^{n_F} \quad (15)$$

Cuja forma linearizada a Isoterma de Freundlich é representada pela Equação 16:

$$\ln q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C \quad (16)$$

Em que: q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de biossorvente em equilíbrio (mg g^{-1}); K_F é a constante adimensional de Freundlich que indica a capacidade de adsorção; n_F é a constante adimensional de Freundlich que indica a intensidade de adsorção e C é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

As constantes da isoterma Freundlich, k_F e n_F , podem ser determinadas por meio dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente, obtidos a partir do gráfico de $(\ln q_{eq})$ versus $(\ln C)$ da Equação 16.

A constante avalia o potencial de adsorção para um aumento na concentração do corante. Verifica-se que quanto maior esta constante, maior a capacidade de adsorção do adsorvente para a captação de um adsorvato em solução (ALLONI, CAMARGO, CASAGRANDE (1998); PIETROBELLI, 2007; CARDOSO, 2010). Contudo, por se tratar de um modelo empírico, sua utilização é restringida à ajustes em faixas limitadas de aplicação, não sendo confiável aplicar extrapolações.

2.8. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A partir da avaliação cinética em diferentes temperaturas, é possível determinar os parâmetros termodinâmicos, que definem as características do comportamento do processo de biossorção. As grandezas a serem avaliadas são as variações da energia livre de Gibbs (ΔG° (kJ mol⁻¹)), a entalpia (ΔH° (kJ mol⁻¹)) e a entropia (ΔS° (J K⁻¹ mol⁻¹)), elas podem ser calculadas, respectivamente a partir das seguintes equações:

$$k_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} * \frac{m_s}{V} \quad (17)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_d \quad (18)$$

$$\ln k_d = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{-\Delta S^0}{R} \quad (19)$$

De acordo com Alves (2013), k_d é a constante de equilíbrio de adsorção (L g⁻¹), e sua elevação com T reflete a natureza endotérmica do processo. R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) e T é a temperatura de operação (K).

A partir da equação linearizada de Van't Hoff (Equação 19), constrói-se um gráfico de $(\ln k_d)$ versus $(1/T)$ fornece uma relação linear onde o coeficiente angular da reta é igual a $(\frac{-\Delta H^0}{RT})$ e o coeficiente linear é igual a $(\frac{-\Delta S^0}{R})$.

A determinação destes parâmetros permite avaliar se a adsorção representa um processo favorável do ponto de vista termodinâmico, verificando se o processo é espontâneo, endotérmico ou exotérmico e a afinidade do adsorvente/adsorvato (ALVES, 2013).

Baseando-se no trabalho de Guerra e Airoidi (2008), Araujo et al. (2009) e Fontana et al. (2016), quando a energia livre de Gibbs (ΔG) apresentar um valor negativo, o processo é considerado espontâneo. O processo de adsorção é

caracterizado como exotérmico, apresentando valores negativos de entalpia. Valores positivos de ΔH° e de ΔS° indicam, respectivamente, que o processo é endotérmico e que a randomicidade na interface biossorvente/solução aumenta durante o processo de biossorção.

Em diferentes temperaturas, pode-se determinar a energia de ativação que pode ser descrita como a energia cinética mínima necessária para uma reação ocorrer e fornece uma estimativa da barreira energética que o adsorbato tem que superar antes da biossorção (TAŞAR; KAYA; ÖZER, 2014) pelos parâmetros cinéticos retirados da equação de Arrhenius (Equação 20):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (20)$$

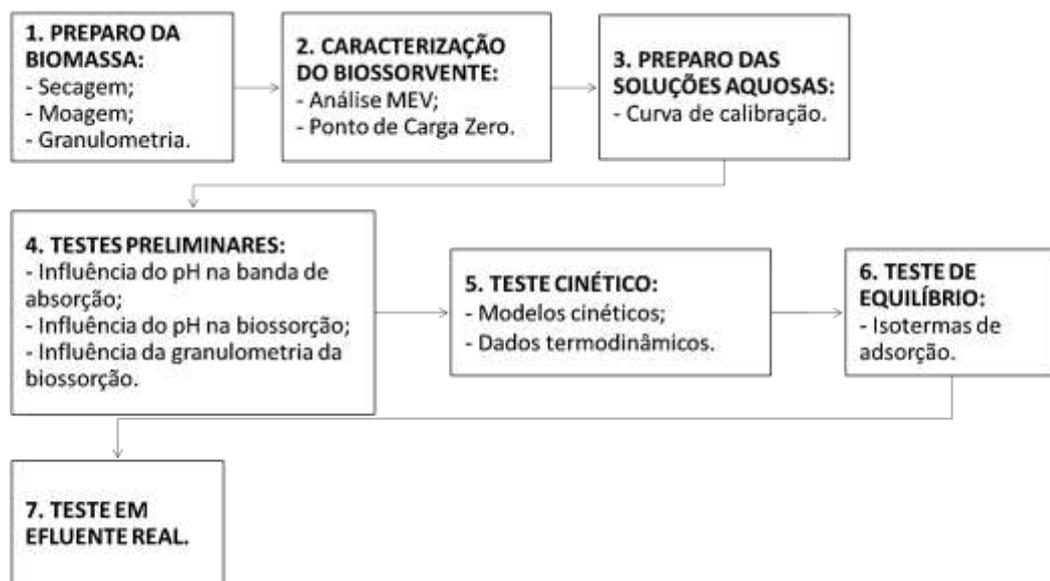
Na qual: E_a (J mol^{-1}) é a energia de ativação, A ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de Arrhenius, R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é a constante dos gases ideais, e T (K) é a temperatura da solução.

Pelo gráfico entre $\ln k$ versus $1/T$, descobre-se a energia de ativação da biossorção, sendo possível então, prever se o processo de sorção é físico ou químico. De acordo com Saini e Melo (2013), valores de energia de ativação menores que $4,2 \text{ KJ mol}^{-1}$ envolvem forças fracas no processo, tratando-se, portanto de sorções físicas, enquanto, geralmente, processos envolvendo sorção química apresentam valores de E_a superiores a $4,2 \text{ KJ mol}^{-1}$.

3. METODOLOGIA

Nesse capítulo apresentam-se os procedimentos referentes à metodologia experimental utilizada na bioadsorção do corante AR-B8G pelo bagaço de malte. Os materiais e métodos utilizados foram baseados nos estudos realizados anteriormente (ZANUTTO et al., 2015; SCHEUFELE, 2014; PIETROBELLI, 2012). A Figura 7 apresenta os testes subsequentes: Preparo da Biomassa; Testes preliminares; Teste Cinético; Teste de Equilíbrio; Teste Termodinâmico e Teste em Efluente Real.

Figura 7 – Sequência dos procedimentos experimentais.



Fonte: Autoria própria (2019).

Para a realização desse estudo, foram utilizados os laboratórios localizados na UTFPR – Campus Ponta Grossa, sendo eles: Laboratório de Operações Unitárias, Laboratório de Química Instrumental e Laboratório de Processos de Separação e Tecnologia Ambiental (PSTA).

3.1. PREPARO DA BIOMASSA

O bagaço de malte utilizado nesse estudo foi cedido pela microcervejaria Brauerei Schultz localizada em Ponta Grossa/ PR. Em estufa com circulação e renovação de ar, SL 102 – SOLAB, seca-se o resíduo a 30°C e em seguida triturado em um macro moinho de facas, MA340 – Tipo Willey, para a obtenção de granulometrias menores.

Após trituração, parte da biomassa, foi peneirada com o auxílio de um agitador eletromagnético com peneiras redondas (Bertel – AAKER) durante 10 minutos para posterior análise da influência da granulometria na remoção do corante (Fotografia 1).



Fotografia 1 - Agitador Eletromagnético com Peneiras Redondas (Bertel – AAKER).

A seleção granulométrica foi realizada a partir do número de aberturas por polegadas linear das peneiras escolhidas (mesh), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Separação do bagaço de malte por diâmetro das partículas

Mesh	Diâmetro volumétrico médio (mm)
-10 +16	1,321
-16 +32	0,743
-32 +42	0,423
-42 +60	0,300

Fonte: Adaptado de Foust (1982).

A massa de bagaço de malte sem peneiramento e as frações granulométricas retidas nas peneiras foram armazenadas para utilização no teste de influência da granulometria na remoção do corante.

3.1.1. Caracterização da Biomassa

A caracterização da biomassa foi realizada antes e após o processo de biossorção em sistema batelada. Pelo estudo da morfologia do bagaço de malte, foi possível identificar as estruturas existentes no biossorvente e sua influência na remoção do corante AR-B8G. Para tal, foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de sistema de energia dispersiva (EDS).

3.1.2. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Esse teste teve como objetivo avaliar a carga superficial do biossorvente a partir do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Foram utilizadas amostras contendo 50 mL de solução de cloreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado entre 1 a 12 com soluções concentradas de HCl e NaOH, juntamente com 0,10 g de bagaço de malte.

As amostras foram mantidas em contato por 24 horas em incubadora com agitação rotativa (Tecnal, TE-240) a 130 rpm e $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este período, avaliou-se o pH final das soluções.

3.2. CURVA DE CALIBRAÇÃO

A concentração da solução sintética de corante AR-B8G não é quantificada diretamente, sendo necessário fazer uma curva de calibração capaz de fornecer a concentração de adsorvato em função da absorbância, utilizando-se leituras em espectrofotometria UV-Vis (Femto – 800 XI).

Para tal, foi preparada a solução mãe (150 mg L^{-1}), utilizando-se $0,0375 \text{ g}$ de corante AR-B8G em 250 mL de água destilada, sem ajuste de pH. Através de diluições da solução mãe, soluções de concentrações menores ($12,5$; 25 ; 50 ; 75 ; 100 e 125 mg L^{-1}) também foram avaliadas. A partir dos pontos do gráfico (concentração *versus* absorbância), foi possível obter a equação linear que representa o processo e desse modo avaliar a quantidade de corante removida nos testes subsequentes.

Devido as características aniônicas do corante, foi realizado uma varredura das soluções na faixa de comprimento de onda entre 390 a 650 nm e com isso, encontrou-se o comprimento de onda de absorbância máxima.

3.3. TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares consistem em um conjunto de ensaios para determinação das condições operacionais para a realização dos testes subsequentes: teste cinético; teste de equilíbrio; teste termodinâmico e teste em efluente real.

3.3.1. Influência do pH na banda de absorção

Esse teste tem como intuito verificar se há deslocamento na banda de absorção do corante AR-B8G, sob influência de alterações no pH, comparativamente com o teste de varredura entre os comprimentos de onda de 390 a 650 nm , sem ajuste de pH. Possíveis mudanças da concentração final, sinalizam alterações na estrutura química do corante.

O teste foi realizado em béqueres contendo 25 mL da solução de corante AR-B8G com concentração inicial de 75 mgL^{-1} com valores de pH ajustados em: 1 ; $1,5$; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12 , individualmente. Posteriormente, as amostras passaram por leituras no equipamento UV-Vis Femto – 800 XI.

3.3.2. Teste de variações no pH e sua influência na biossorção

A partir da verificação da influência do pH na banda de absorção, foi determinado o pH ótimo (pH em que a remoção de corante, pelo bagaço de malte, é mais efetiva) e a influência desse parâmetro sobre a taxa de biossorção final.

Para tal, preparam-se amostras com 0,15 g de biomassa e 25 mL da solução aquosa de corante com 75 mg L^{-1} , em erlenmeyers de 50 mL. O ajuste de pH foi realizado pelo uso de soluções concentradas de HCl e NaOH para as amostras nas faixas de 1 a 7 (1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7). Estas amostras foram mantidas em um shaker do tipo banho metabólico (Solab® - Dubnoff SL 157), durante 24 horas a 30°C e 130 rpm.

Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos, para posterior leitura em espectrofotômetro UV-Vis. Desse modo, foi possível quantificar a taxa de remoção do contaminante, pelo biossorvente, através da medida de concentração de corante remanescente em solução.

3.3.3. Efeito da granulometria na biossorção

Este experimento tem como objetivo verificar a influência do tamanho da partícula do bagaço de malte na capacidade de remoção do corante AR-B8G em solução aquosa.

O teste de granulometria utilizou erlenmeyers de 50 mL, contendo 0,15 g da biomassa, nos tamanhos citados na Tabela 1, além da mistura proveniente do moinho de facas e a biomassa sem peneiramento, todos dispostos separadamente. O pH foi ajustado em conformidade ao resultado obtido pelo teste de influência do pH na biossorção (item 3.3.2) e adicionaram-se 25 mL da solução de corante com concentração inicial de 75 mg L^{-1} . Novamente, a solução manteve-se sob agitação constante de 130 rpm a 30°C por 24 horas no shaker. Ao final, as amostras foram centrifugadas e lidas em espectrofotômetro UV-Vis.

3.4. TESTE CINÉTICO

Nesse teste foi verificado o tempo necessário para atingir o equilíbrio do sistema. O resultado do teste cinético, foi correlacionado ao teste de equilíbrio, para definir as condições ótimas de realização da bioissorção.

O método consistiu na adição de 0,15 g de bagaço de malte juntamente com 25 mL da solução de corante AR-B8G com concentração inicial de 75 mgL^{-1} e valor de pH em conformidade ao resultado do teste de influência do pH.

Os testes experimentais foram realizados sob agitação constante em incubadora shaker a 130 rpm em temperatura de 30°C . As amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados: 0 a 10080 min que, posteriormente, foram centrifugadas e analisadas, em espectrofotômetro UV-Vis, para determinação da concentração final.

Para obtenção dos dados cinéticos e termodinâmicos referentes ao processo de bioissorção, foi necessário realizar o procedimento acima para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C . Os parâmetros foram obtidos pelo ajuste dos modelos: Pseudo-Primeira ordem; Pseudo-Segunda ordem; Elovich e Difusão Intrapartícula aos dados experimentais.

3.5. TESTE DE EQUILÍBRIO

Esse teste determinou o tempo de contato necessário para o sistema atingir o equilíbrio, podendo-se descobrir a carga máxima de corante (mg g^{-1}) suportada pela biomassa. Para tal determinação, preparam-se amostras contendo 0,15 g de bagaço de malte e 25 mL de solução aquosa de corante AR-B8G com concentrações entre 12,5 e 900 mg L^{-1} (12,5; 25; 50; 75; 150; 225; 300; 375; 450; 525; 600; 675; 900 mg L^{-1}) no pH ótimo em erlenmeyers de 50 mL.

Por fim, as amostras seguiram procedimentos semelhantes aos anteriores: manter as amostras em incubadora com agitação rotativa em 30°C , com velocidade de 130 rpm, pelo tempo de equilíbrio que foi obtido a partir do teste cinético. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas durante 10 min a 3000 rpm e seu sobrenadante lido no equipamento UV-Vis Femto – 800 XI.

Aplicando os resultados experimentais aos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich e as isotermas de adsorção disponíveis na literatura (Quadro 4), foi possível identificar o comportamento do sistema.

3.6. TESTE EM EFLUENTE REAL

As melhores condições de operação, associados aos dados cinéticos e de equilíbrio, bem como seus parâmetros termodinâmicos, foram utilizados no teste em um efluente real provindo de indústrias de embalagens dos Campos Gerais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da metodologia empregada ao presente estudo, em consonância com o referencial teórico. Ressalta-se que o corante Amarelo Reafix B8G (AR-B8G) cedido pela empresa AGS Química (Barueri, São Paulo) é referente a dois lotes distintos, 2017 e 2018.

Os testes preliminares, o teste cinético e o teste termodinâmico utilizaram o corante AR-B8G lote 2017. Contudo, como a quantidade fornecida não foi suficiente para a realização do último teste, a empresa AGS Química enviou um novo lote do corante AR-B8G para sua conclusão, assim sendo, para o teste de equilíbrio utilizou-se o corante AR-B8G lote 2018.

4.1. PREPARO DA BIOMASSA

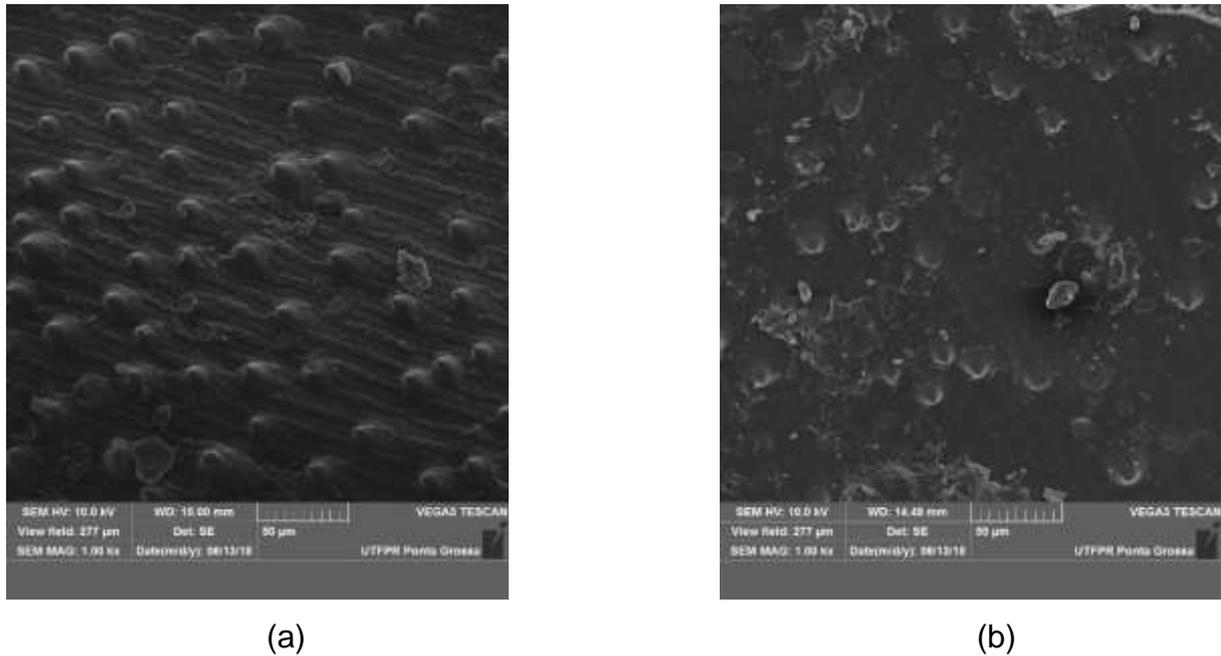
A biomassa utilizada neste estudo foi cedida pela microcervejaria Schultz Bier. Após seu recebimento, o resíduo foi seco a 30°C em estufa com circulação e renovação de ar, para eliminar a proliferação de microrganismos. Para garantir a remoção da umidade, realizou-se a verificação de variação de massa do resíduo em intervalos de tempo, até 96 horas. Posteriormente o bagaço de malte foi triturado em um macro moinho de facas e peneirado em um agitador eletromagnético para realização dos testes subsequentes.

4.1.1. Caracterização da biomassa

4.1.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Pelas micrografias obtidas pela técnica utilizada, é possível avaliar a morfologia da superfície do bagaço de malte antes e após a biossorção com ampliação de 500 vezes, conforme ilustrado pela Figura 8(a) e Figura 8(b), respectivamente.

Figura 8 - MEV do bagaço de malte (a) antes e (b) após a bioissorção. Ampliação de 500 vezes.



Fonte: Autoria própria (2019).

Pelas imagens é possível verificar que ambas as amostras apresentam estrutura fibrosa e mantém o mesmo aspecto morfológico antes e após a bioissorção. Entretanto a amostra antes da bioissorção (Figura 8(a)) apresenta cavidades irregulares e rugosas que favorecem a remoção de corante como confirma-se com a amostra após a bioissorção (Figura 8(b)), cujas cavidades foram preenchidas pelo processo de transferência de massa. A diferenciação entre a estrutura morfológica antes e após a realização da bioissorção também foi observada nos trabalhos realizados com bagaço de malte (FONTANA et al., 2016b) e casca de noz (LIM et al., 2017).

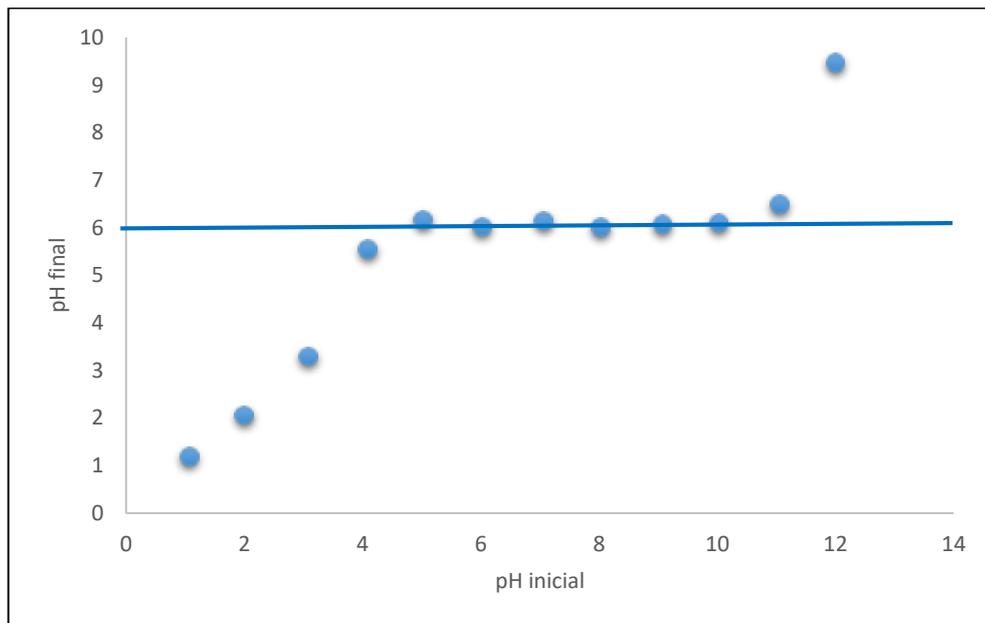
4.1.1.2. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero PCZ é um parâmetro importante a se determinar em materiais adsorventes, visto que ele permite prever a carga na superfície do material em função do pH, avaliando em qual faixa de pH a adsorção irá ser mais efetiva.

Pela definição de Cueva-Orjuela et al (2013) o pH_{PCZ} é o pH em que a carga líquida externa e interna dos grupos funcionais na superfície do material é nula e assim não contribui para o pH da solução. Deste modo, o número de sítios positivos e negativos será o mesmo. Verificou-se o pH inicial e final (após por 24 horas, a 30 °C, 130 rpm) e o pH_{PCZ} foi determinado graficamente pelos valores de pH final em função do pH inicial.

O pH_{PCZ} encontrado para o bagaço de malte foi de 6,0 (Gráfico 1), assim, para valores abaixo do pH_{PCZ} encontrado o material estará carregado positivamente, contribuindo para remoção de corantes aniônicos, como o AR-B8G (lotes 2017/2018) utilizados neste estudo.

Gráfico 1 - Determinação do ponto de carga zero do bagaço de malte.



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com Juchen et al (2018) para corantes do tipo aniônicos, se o pH do meio for menor que o pH_{PCZ} a remoção será favorecida, pois a superfície do material se torna positiva, e se o pH do meio for maior que o pH_{PCZ} a superfície do material se tornará negativa e não irá ocorrer interação para favorecer a biossorção.

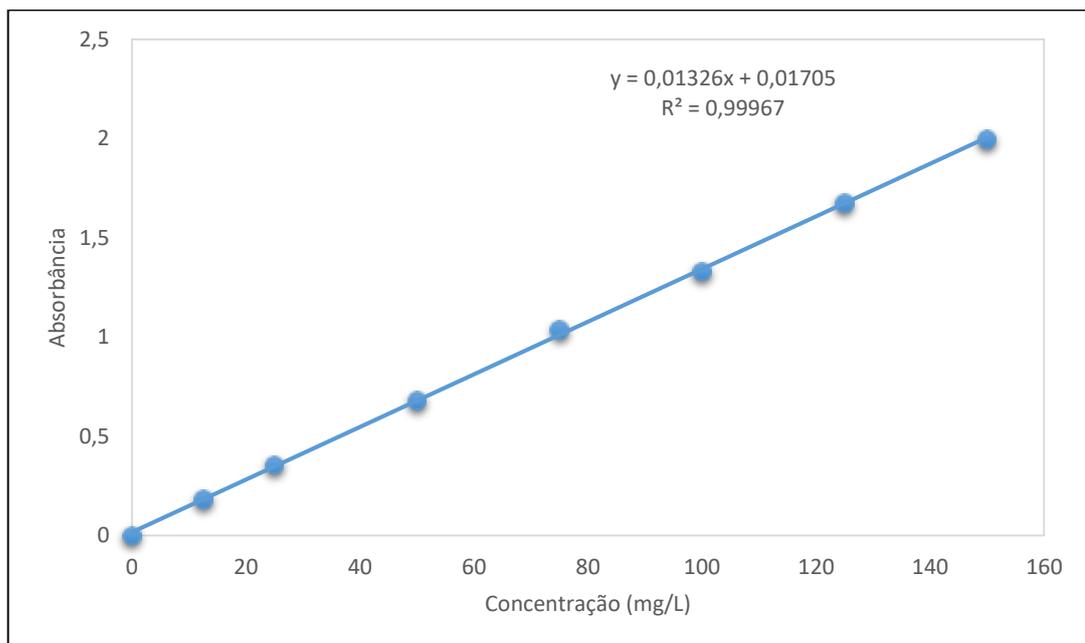
Para o pH 6,0 encontrado experimentalmente, o pH se torna constante após atingir o equilíbrio, em soluções abaixo do PCZ a superfície está carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido de modo a balancear

cargas positivas e para soluções com pH acima do PCZ cátions são adsorvidos com maior facilidade. Um resultado similar a este estudo foi encontrado no trabalho publicado por Mazetto et al (2017) onde o pH_{PCZ} para o bagaço de malte foi de 6,65.

4.2. CURVA DE CALIBRAÇÃO

As soluções sintéticas, em diferentes concentrações (entre 12,5 a 150 $mg L^{-1}$) foram lidas no comprimento de onda variado (390 a 650 nm) e valendo-se dos dados obtidos, plotou-se o Gráfico 2, referente a absorbância *versus* concentração.

Gráfico 2 – Curva de calibração para o corante AR-B8G (lote 2017).



Fonte: Autoria própria (2019).

Os valores presentes no eixo “x” são as referidas concentrações e “y” as absorbâncias da solução sintética. Com isso obtém-se a Equação (21):

$$C = \frac{Abs - 0,017}{0,0133} \quad (21)$$

Em que Abs é a absorvância e C é a concentração das soluções (mg.L^{-1}). O resultado obtido é válido e satisfatório, visto que o coeficiente de correlação obtido esteve próximo a 1 e, portanto, será a equação utilizada para verificação da concentração de corante remanescente nos testes subsequentes.

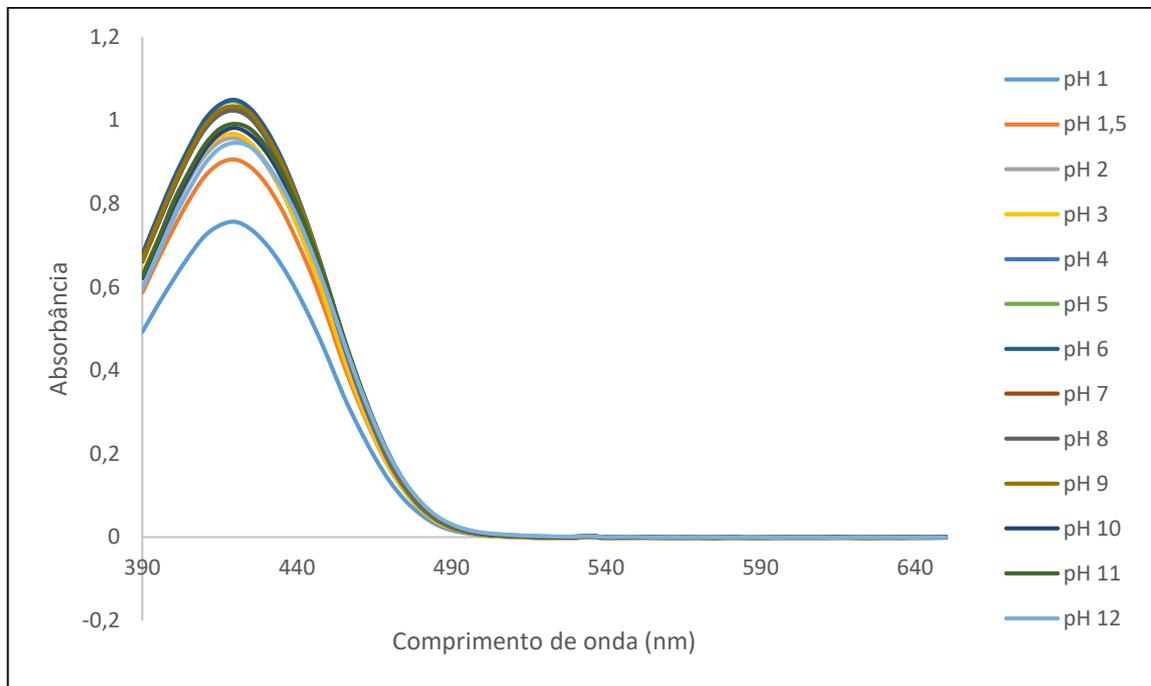
4.3. TESTES PRELIMINARES

4.3.1. Influência do pH na banda de absorção

O objetivo deste experimento foi avaliar a interferência da alteração na faixa de pH na banda de absorção do corante a partir de leituras no espectrofotômetro UV-Vis.

Realizou-se a varredura das soluções sintéticas preparadas com concentrações entre 0 e 150 mg L^{-1} , nos comprimentos de onda entre 390 e 650 nm, devido a característica aniônica do AR-B8G 2017, para verificação do comprimento no qual predominava absorção de luz. Em todas as concentrações o pico de absorção do corante permaneceu na mesma faixa de onda, como é possível visualizar pelo Gráfico 3.

Gráfico 3 - Influência do pH sobre a banda de absorção do corante AR-B8G (lote 2017).



Fonte: Autoria própria (2019).

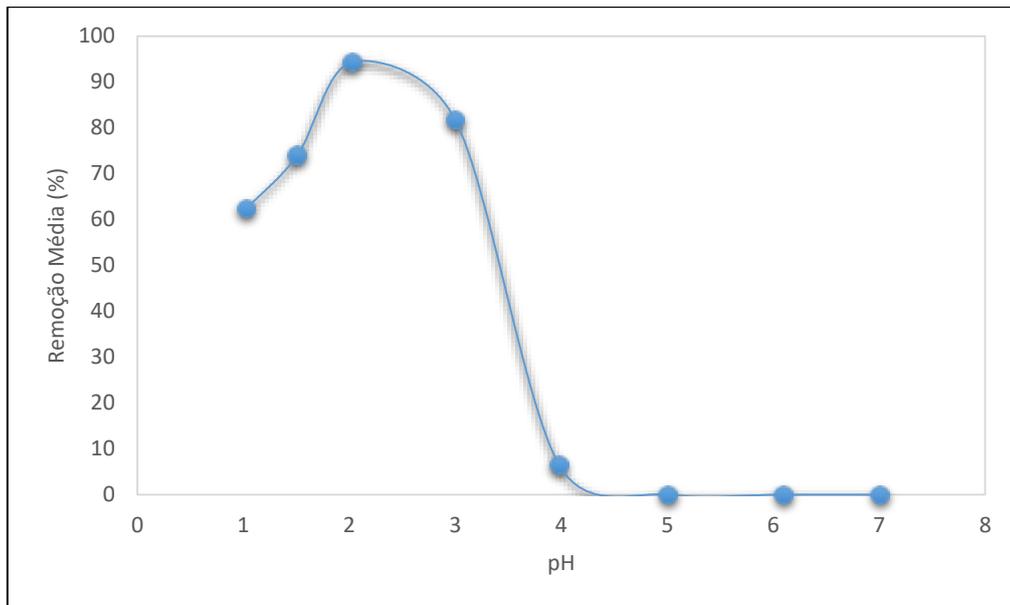
Pelas leituras realizadas, não houveram variações significativas nos valores de absorbância entre o pH 1 e 12, sendo possível observar que o comprimento de onda com maior absorção de luz situa-se em torno de 420 nm, cujo valor foi fixado para os testes subsequentes. Desse modo, todas as leituras em UV-Vis podem ser realizadas no comprimento de onda fixado, independentemente das faixas de pH.

4.3.2. Teste de variações no pH e sua influência na biossorção

Foram preparadas amostras com 0,15 g de bagaço de malte e 25 mL de solução sintética do corante AR-B8G (lote 2017) com concentração de 75 mg.L^{-1} e pH situado entre 1 e 7, devido à coloração do corante, sua característica reativa e aniônica. As amostras foram mantidas em um banho metabólico durante 24 horas a

30 °C e 130 rpm. O percentual de remoção média do corante em cada pH está representado no Gráfico 4.

Gráfico 4 – Influência do pH na bioissorção do corante AR-B8G (lote 2017).



Fonte: Autoria própria (2019).

Pelo gráfico verifica-se que conforme o pH vai diminuindo, mais prótons estão disponíveis na solução de corante e o número de sítios ativos carregados negativamente é reduzido, assim, os prótons são conduzidos para a superfície do adsorvente (FIORENTIN et al. 2010), aumentando-se o potencial de remoção do corante AR-B8G (lote 2017) pelo bagaço de malte, que atingiu sua remoção máxima, cerca de 94% no pH 2, devido aos grupos funcionais carregados positivamente que exercem forte atração eletrostática em moléculas aniônicas de corante.

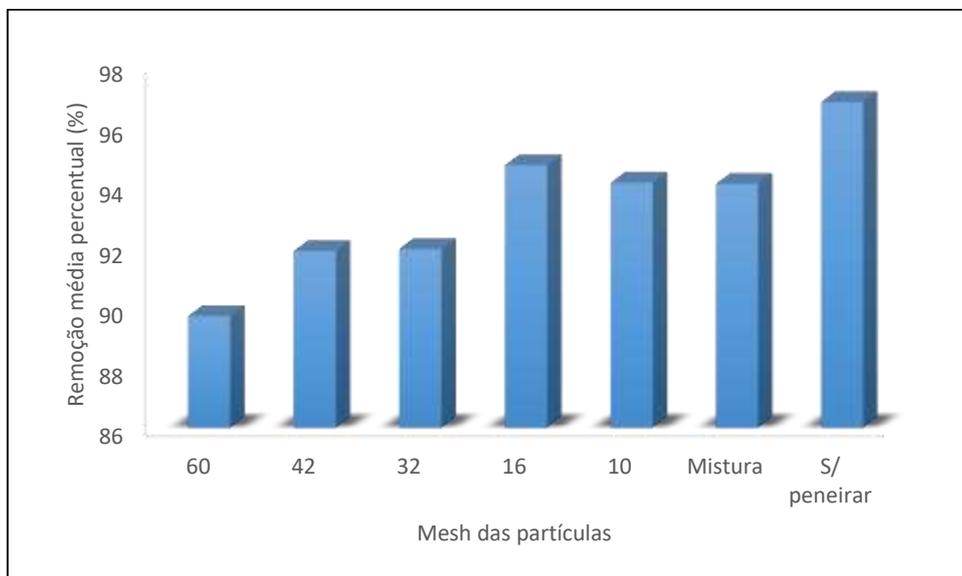
No trabalho de Módenes et al. (2011) também é verificado a influência do pH na bioissorção do corante reativo azul 5G pela macrófita *Egeria densa*, a qual é afetada por condições ácidas, devido a desestabilização estrutural das moléculas do corante, que podem ser desprotonadas no seio da solução, resultando numa molécula polar ($r\text{-SO}_3$). Resultados congruentes foram obtidos por Almeida (2015), cujo pH 1,5

resultou em 74% de remoção do corante Amarelo Reativo B2R pelo bagaço de cana-de-açúcar.

4.3.3. Efeito da granulometria na bioadsorção

O teste foi realizado em triplicata, contendo o bagaço de malte nos parâmetros citados na Tabela 1 e amostras sem peneiramento. Foram adicionadas 0,15 g do bagaço de malte juntamente com 25 mL da solução sintética do corante AR-B8G (lote 2017), com concentração de 75 mg.L^{-1} , no pH 2 (pH operacional) durante 24 horas sob agitação constante de 130 rpm. O Gráfico 5 demonstra as variações de remoção do corante devido à granulometria do bagaço de malte.

Gráfico 5 – Diâmetro das partículas da biomassa e a remoção média do corante AR-B8G (lote 2017).



Fonte: Autoria própria (2019).

O gráfico ilustra que independentemente da granulometria da biomassa, a remoção se mantém semelhante, encontrando-se entre em cerca de 90 a 97%.

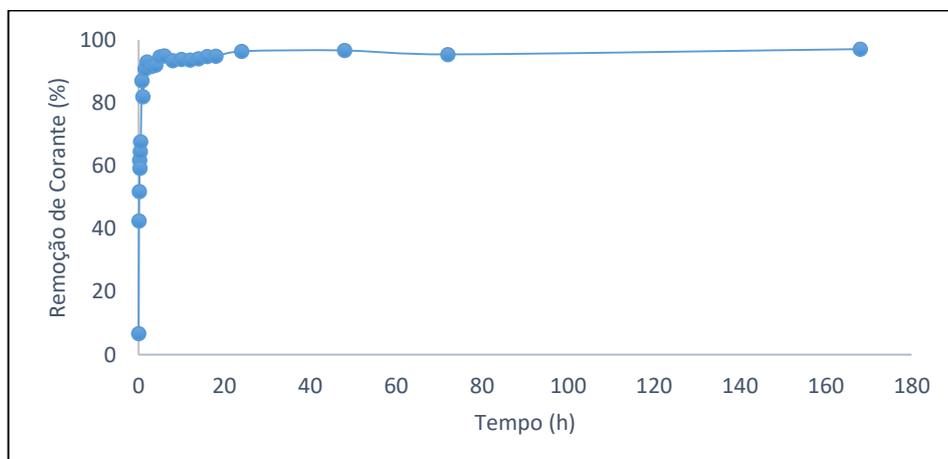
Desse modo, para otimizar os testes subsequentes e pela maior aplicabilidade industrial, optou-se por utilizar o bagaço de malte sem peneiramento.

Como observado pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o bagaço de malte seco (Figura (8a)) apresenta cavidades irregulares com aspecto laminar, que não sofrem alterações significativas em sua área lateral, apesar da redução no diâmetro das partículas através do peneiramento.

4.4. TESTE CINÉTICO

Esse teste teve como objetivo a determinação do tempo de contato necessário para que a remoção de corante atinja o equilíbrio. Para tal, foram utilizadas amostras contendo 25 mL da solução sintética AR-B8G (lote 2017) com concentração de 75 mg.L^{-1} no pH operacional, juntamente com 0,15 g de bagaço de malte. O teste foi feito em triplicata, e as amostras foram submetidas à ação de um *shaker* rotativo em intervalos de tempo pré-estabelecidos, até atingir-se 10080 minutos (1 semana). Após a realização da biossorção, as amostras foram lidas em espectrofotômetro UV-Vis, cujo resultado pode ser verificado pela Gráfico 6.

Gráfico 6 – Percentual de remoção de corante AR-B8G (lote 2017).

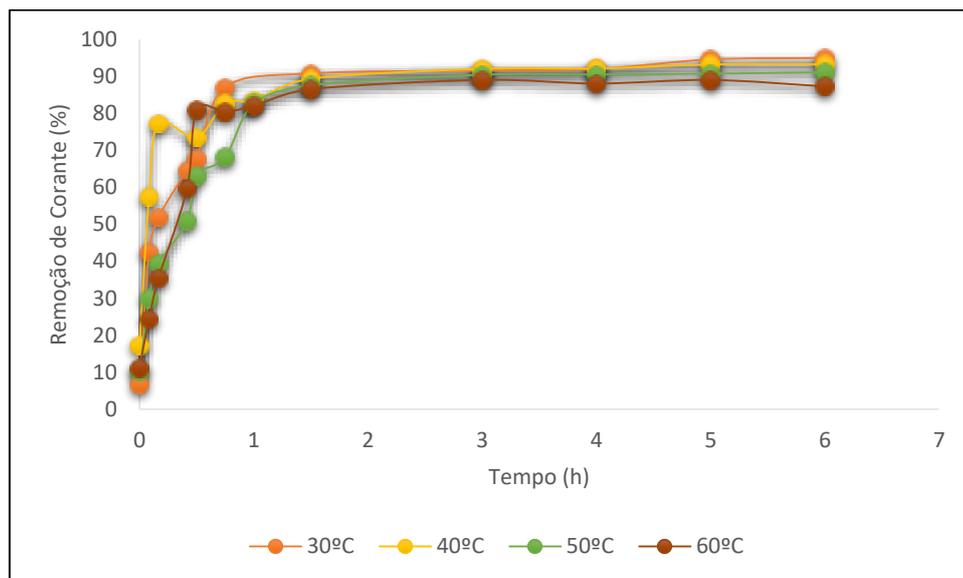


Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados demonstram que o tempo de equilíbrio foi atingido em 24 horas, com a remoção de aproximadamente 96% do contaminante. Contudo, é importante ressaltar que a partir de 10 minutos a remoção é superior à 50% e, em 1 hora, mais de 90% do corante AR-B8G (lote 2017) foi removido.

Para obtenção dos parâmetros cinéticos e dos dados termodinâmicos, também foram testadas as temperaturas de 40, 50 e 60 °C. O percentual de remoção de corante em diferentes temperaturas em função do tempo encontra-se no Gráfico 7, em que o comparativo foi estipulado até 6 horas, visto que a remoção torna-se estável nesse momento.

Gráfico 7 – Biossorção do corante AR-B8G (lote 2017) em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria (2019).

A partir do resultado obtido, é possível observar que todas as temperaturas tiveram comportamento similar durante o tempo de contato. Percebe-se que a remoção é facilitada no início do processo e esta vai tornando-se mais lenta, até atingir sua maior remoção, dentro de 6 horas, de aproximadamente 95% na

temperatura de 30 °C. As temperaturas de 40, 50 e 60 °C tiveram resultados de 93, 91 e 92% de remoção, respectivamente.

Assim sendo, nota-se que o comportamento cinético apresenta uma sorção inicial rápida, seguido por um período lento até atingir a sorção máxima. Em conformidade com Davis et al. (2004), verifica-se que este comportamento é típico da interação, puramente físico-química, durante a remoções de compostos. Pela cinética rápida, verifica-se a aplicabilidade industrial, devido ao uso de reatores com volumes menores, que asseguraria maior economia e eficiência do processo (OFTER et al., 2003).

Resultado congruentes foram obtidos por Pietrobelli (2007), nos quais a macrófita *E. densa* remove os íons Zn (II) e Cd (II) em 45 minutos e o Cu (II) em 2 horas, com taxa de bio-sorção superior a 70 % para os três íons estudados.

Com relação a utilização do bagaço de malte como biomassa, resultados semelhantes foram obtidos por Rafael (2016), em que foram testadas as temperaturas de 30, 40 e 50 °C, com sorção rápida e tempo de equilíbrio de 32 horas, com remoção de 97% do corante têxtil Preto Reafix Super 2R.

Zanutto e Silva (2016), encontraram um percentual de remoção 65, 76 e 80% nos primeiros 15 minutos de contato entre o bagaço de malte e o corante Amarelo Reafix B2R em 30, 40 e 50 °C, respectivamente.

Desse modo, analisa-se que a bio-sorção é efetiva entre as temperaturas observadas, contudo, para viabilidade técnica e econômica no processo, bem como sua aplicabilidade industrial, optou-se por continuar os testes na temperatura de 30 °C (temperatura operacional).

4.4.1. Modelos cinéticos

Conforme proposto na metodologia, os modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais foram: Pseudo-Primeira ordem, Pseudo-Segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula. Deste modo, foi possível determinar os parâmetros cinéticos associados a bio-sorção e seus coeficientes de correlação (R^2). A Tabela 2 expõe os resultados obtidos para cada um dos modelos.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação para biossorção do corante AR-B8G

Modelo Cinético	Coeficiente de correção (R²)	Parâmetros
Pseudo-Primeira ordem	0,6721	q _{eq} = 2,5598 mg g ⁻¹ K ₁ = 0,0032242 min ⁻¹
Pseudo-Segunda ordem	0,9999	q _{eq} = 11,9048 mg g ⁻¹ K ₂ = 0,01125 min ⁻¹
Elovich	0,8653	q _{eq} = 13,54755 mg g ⁻¹ α = 18,1366 mg g ⁻¹ min ⁻¹ β = 0,7272g mg ⁻¹
Difusão Intrapartícula Fase Rápida e Fase lenta	0,8819 0,8880	q _{eq} = 6,9666 mg g ⁻¹ K _i = 2,6386 mg g ⁻¹ min ^{0,5} X = 11,999

Fonte: Autoria própria (2019).

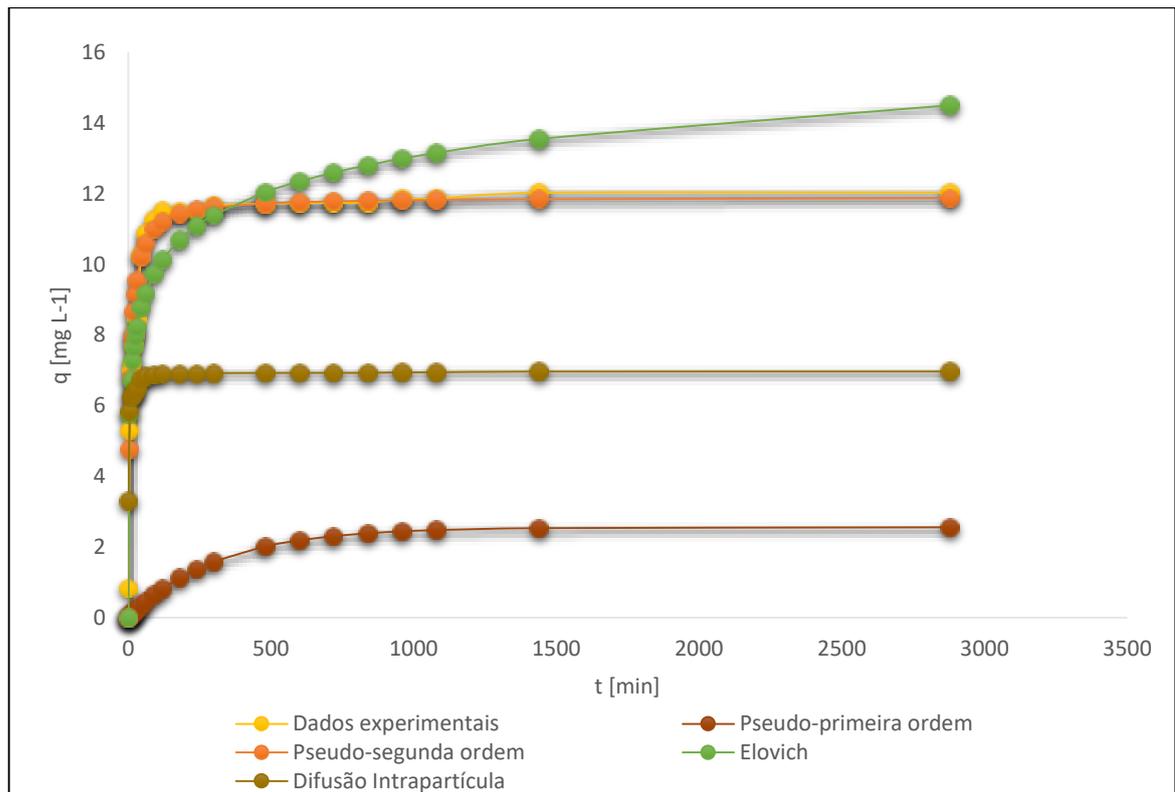
A quantidade de corante removida no tempo de equilíbrio (q_{eq}) foi de 12,0224 mg g⁻¹. Pela tabela acima, é possível perceber que o melhor ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais foi obtido pelo modelo de Pseudo-Segunda ordem com R² = 0,9999 e q_{eq} = 11,9048 mg g⁻¹.

O mesmo foi obtido em outros trabalhos, dentre eles Rafael (2016) e Fontana et al. (2016), que utilizaram o bagaço de malte como biossorvente na remoção dos corantes Preto Reafix Super 2R e Laranja Solimax TGL, respectivamente.

Pelo ajuste não linear dos modelos aos dados experimentais, nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, Silva (2019) apresentou os valores de q_e 11,1927; 11,6921; 10,7813; 10,8701 mg g⁻¹, respectivamente. Observou-se que o modelo de Pseudo-Segunda ordem apresentou R² superior a 0,99 para todas as temperaturas.

O Gráfico 8 ilustra a comparação gráfica entre os modelos e os dados experimentais, reafirmando que o melhor ajuste é o modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem.

Gráfico 8 – Modelos cinéticos versus dados experimentais (30°C).



Fonte: Autoria própria (2019).

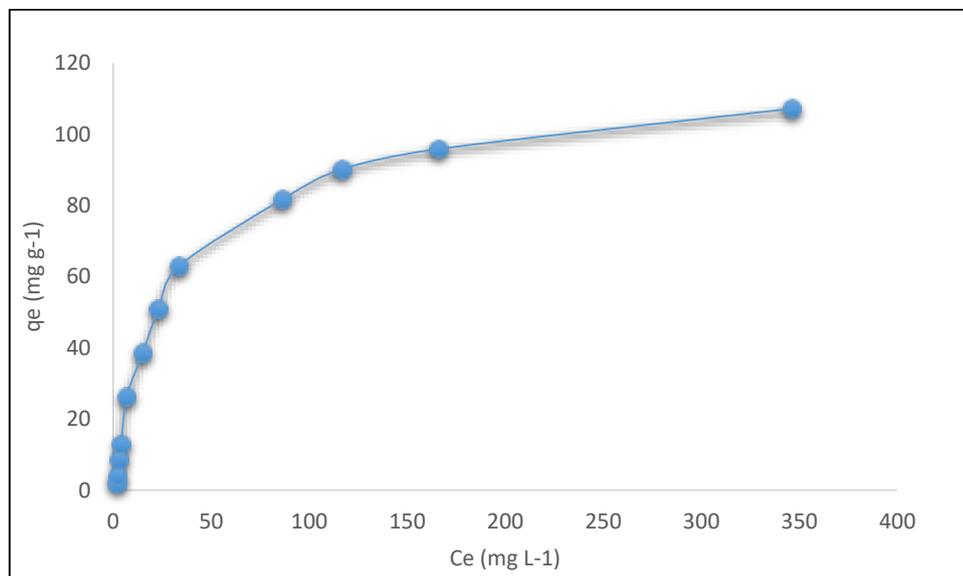
O modelo de Pseudo-Segunda ordem assume algumas considerações com relação a interação química entre espécies e esse tipo de sorção envolve forças de ligação mais fortes (HO; MCKAY, 1999; AKSU; TEZER, 2005). Contudo, para avaliar seus níveis de energia, utilizam-se os demais ensaios realizados nas diferentes temperaturas, especialmente pelo fato de que os modelos cinéticos tratam-se de correlações empíricas (ALJEBOREEA, ALSHIRIFIB; ALKAIMA, 2017).

4.5. TESTE DE EQUILÍBRIO

O teste foi realizado com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção do corante AR-B8G (lote 2017) pelo bagaço de malte. Para tal, utilizaram-se quantidades fixas de biomassa e concentrações variáveis de solução, buscando a caracterização do sistema.

As amostras estavam nas condições operacionais definidas e foram submetidas ao banho metabólico a 30 °C, com rotação de 130 rpm, durante 24 horas. Posteriormente o resultado obtido foi analisado por espectrofotometria UV-Vis. Os dados experimentais da quantidade de corante adsorvido (q_{eq}) em função da concentração de corante em solução (C_{eq}) estão no Gráfico 9.

Gráfico 9 – Resultados para o teste de equilíbrio para biossorção do corante AR-B8G (lote 2017) pelo bagaço de malte.



Fonte: Autoria própria (2019).

A partir do gráfico é possível verificar que a biossorção é efetiva em concentrações baixas. Somados a isso, o comportamento da curva experimental

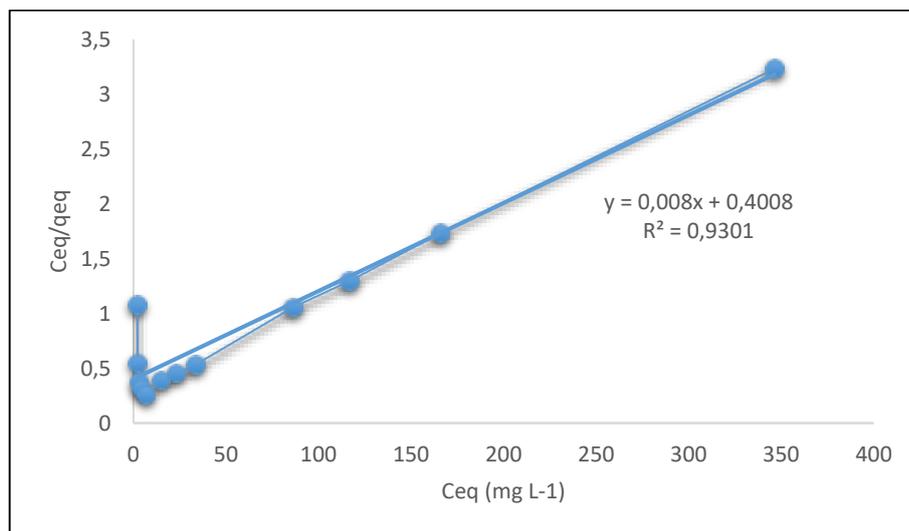
obtida, comparativamente com a Figura 6, denota que o processo apresenta um comportamento fortemente favorável.

Para validar a informação obtida pelo Gráfico 9, aplicaram-se os modelos tradicionais das isothermas, Langmuir e Freundlich, devido à sua aplicação para bioadsorção de corantes, bem como, pela curvatura dos dados experimentais.

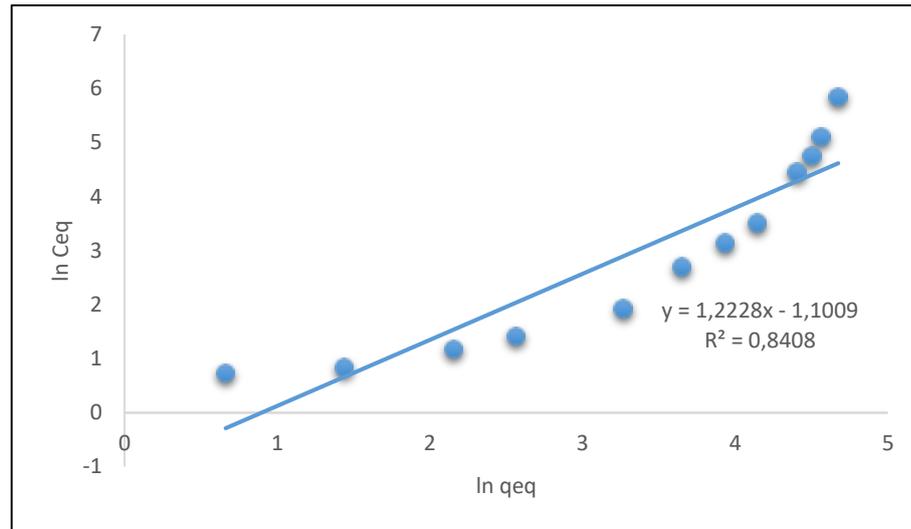
4.5.1. Isothermas de adsorção

As formas de plotagem adotadas para as isothermas de Langmuir e Freundlich seguiram, respectivamente, as Equações 14 e 16. A plotagem gráfica realizada para Langmuir foi C_{eq}/q_{eq} versus C_{eq} ; enquanto que para Freundlich foi utilizado $\ln q_{eq}$ versus $\ln C_{eq}$. O resultado obtido encontra-se no Gráfico 10 (a) e (b).

Gráfico 10 – Plotagem gráfica do modelo linearizado das isothermas (a) Langmuir e (b) Freundlich, para bioadsorção do corante AR-B8G (lote 2017) pelo bagaço de malte.



(a)



(b)

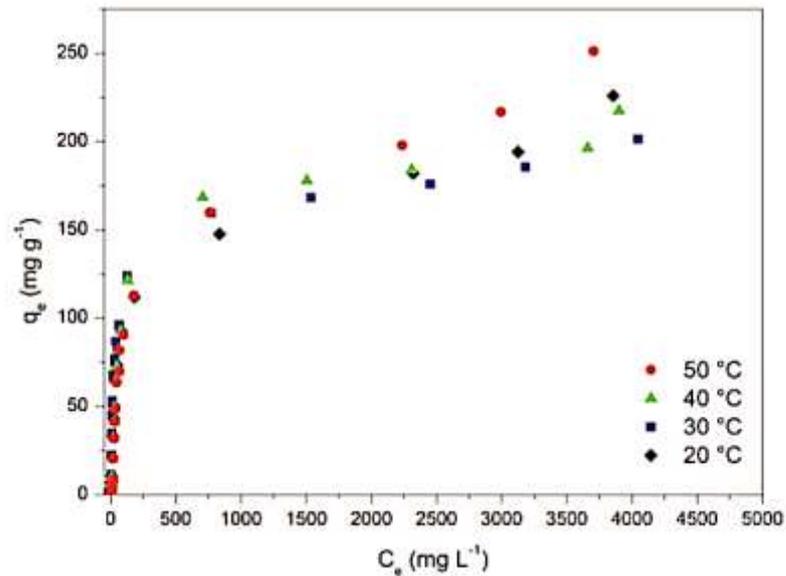
Fonte: Aatoria própria (2019).

Os coeficientes de correlação obtidos sugerem que o melhor ajuste refere-se a isoterma de Langmuir que apresentou um R^2 de 0,9301 enquanto para isoterma de Freundlich o R^2 foi de 0,8408. Entretanto, não foi possível encontrar os parâmetros das isotermas a partir dos coeficientes angulares e lineares das retas obtidas visto que, pelo Gráfico 9, não foi atingido o efeito platô com a concentração de 900 mg L^{-1} do corante AR-B8G (lote 2017).

Contudo, novos testes foram realizados juntamente com o trabalho de Silva (2019), em que tornou-se possível a avaliação da bioadsorção do corante AR-B8G (lote 2018) pelo bagaço de malte, tanto em sistema batelada, quanto em sistema contínuo a partir de avaliações experimentais e computacionais.

Assim, em comportamento similar aos dados obtidos pela Gráfico 9, observou-se que os dados de equilíbrio da bioadsorção do corante AR-B8G (lote 2018) apresentavam curvatura em formato sigmoidal, ou seja, a quantidade de corante na fase sólida aumentou gradualmente em função da concentração de corante em fase fluida, nas temperaturas entre 20 e 50 °C, representados pela Figura 9.

Figura 9 – Dados de equilíbrio para a biossorção do corante AR-B8G (lote 2018) pelo bagaço de malte em diferentes temperaturas.



Fonte: SILVA (2019).

O teste foi realizado sob as mesmas condições operacionais ótimas, citadas no teste anterior (corante AR-B8G (lote 2017)), mas observa-se que a concentração é estabilizada entre 700 a 2400 mg L⁻¹ e ocorre a saturação em torno de 3000 mg L⁻¹.

Uma inflexão em concentrações superiores, devido ao acréscimo da quantidade de corante na fase sólida, que simboliza a mudança no mecanismo de biossorção. O adsorvato é inicialmente adsorvido formando uma camada na superfície do adsorvente devido as baixas concentrações. No momento em que alcança-se a saturação ocorre a formação de multicamadas de adsorvato sobre essa superfície. Esse conjunto de etapas aumenta a capacidade de biossorção do sistema (FIORENTIN et al, 2010; SCHEUFELE, 2014).

Para caracterizar esse sistema foram testadas um conjunto de isotermas de adsorção, utilizando o *software* Origin 6.0 Demo e aplicando as equações presentes no Quadro 4, bem como as isotermas tradicionais, Langmuir e Freundlich

(Equações 13 e 15). A Tabela 3 ilustra os parâmetros e coeficientes de determinação para o ajuste não-linear das isotermas aos dados experimentais.

Tabela 3 - Parâmetros e coeficientes de determinação para o ajuste não-linear das isotermas de adsorção aos dados experimentais de equilíbrio.

(continua)

Modelos	Parâmetros	Temperatura operacional (30°C)
Langmuir	Q_{\max} (mg L ⁻¹)	181,57
	b^L (L mg ⁻¹)	0,023
	R^2	0,9823
	χ^2	85,70
BET	Q_0 (mg g ⁻¹)	181,57
	B_s (L mg ⁻¹)	3,47E+10
	C_s (mg L ⁻¹)	1,53E+12
	R^2	0,9812
	χ^2	91,09
Freundlich	k_F (mg L ⁻¹)	25,98
	n_F	3,97
	R^2	0,9127
	χ^2	423,43
Khan	k_K (mg g ⁻¹)	120,40
	b_K (L mg ⁻¹)	0,044
	n_K	0,91
	R^2	0,9911
	χ^2	43,10
Temkim	b (J g mol ²)	26,30
	A_T (L mg ⁻¹)	0,485
	R^2	0,9887
	χ^2	54,60

Tabela 3 - Parâmetros e coeficientes de determinação para o ajuste não-linear das isotermas de adsorção aos dados experimentais de equilíbrio.

(conclusão)

Modelos	Parâmetros	Temperatura operacional (30°C)
Redlich-Peterson	k_R (L mg ⁻¹)	5,56
	a_R (L mg ⁻¹)	0,055
	g	0,92
	R^2	0,9903
	χ^2	46,93
Toth	k_T (mg g ⁻¹)	193,16
	b_T (L mg ⁻¹)	0,033
	n_T	0,700
	R^2	0,9859
	χ^2	68,23
Langmuir-BET	q_1 (mg g ⁻¹)	156,46
	b_1 (L mg ⁻¹)	0,040
	q_2 (mg g ⁻¹)	7,88
	b_2 (L mg ⁻¹)	0,999
	C_2 (mg L ⁻¹)	0,71
	R^2	0,9958
	χ^2	20,33

Fonte: Adaptado de Silva (2019).

Conforme o explicitado pela Tabela 3 observa-se que o melhor ajuste não linear aos dados experimentais foi obtido pela isoterma de Langmuir-BET quando comparada às demais isotermas testadas. O melhor valor de R^2 obtido foi de 0,9958 e o menor valor de distribuição qui-quadrado (χ^2) obtido foi de 20,33.

Assim sendo, é possível supor que o mecanismo de bioadsorção ocorre pela adsorção em monocamada de Langmuir e as camadas subsequentes são representadas pelo modelo de BET (SILVA, 2019). É interessante ressaltar que o valor obtido de q_2 igual a 7,88 mg g⁻¹ indica que a adsorção em multicamadas possivelmente

não é favorecida quando comparada a adsorção monocamada (q_1 igual a 156,46 mg g^{-1}). Portanto, denota-se que o bagaço de malte apresenta elevada tolerância quando a saturação em monocamada.

A capacidade máxima de adsorção da biomassa (q_{max}) é calculada pela soma da adsorção em monocamada (q_1) e multicamada (q_2). Desse modo, a capacidade do bagaço de malte é de 164,34 mg g^{-1} na temperatura operacional de trabalho, apresentando um excelente resultado quando comparado à outros trabalhos na área de bioadsorção utilizando o bagaço de malte, como apontado pelo Quadro 6.

Referência	Adsorvato	q_{max} (mg g^{-1})	Isoterma
Silva (2019)	Amarelo Reafix B8G	164,34	Langmuir-BET
Silva, Zanutto e Pietrobelli (2019)	Amarelo Reafix B2R	60,75	Langmuir
Reis et al. (2018)	Verde malaquita	117,65	Langmuir
Juchen et al. (2018)	Azul Reativo 5G	42,58	Langmuir
Rafael (2016)	Preto Reafix Super 2R	40,16	Langmuir
Fontana et al. (2015)	Laranja Solimax TGL	23,2	Langmuir

Quadro 6 - Capacidade máxima de adsorção de corantes e suas respectivas isotermas para o bioadsorvente bagaço de malte.

Fonte: Autoria própria (2019).

4.6. ESTUDO TERMODINÂMICO

A partir da avaliação cinética da bioadsorção em diferentes temperaturas é possível obter parâmetros como a entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e energia de ativação. Para tal, foram aplicadas as equações 17 a 20, com relação aos dados obtidos no teste cinético para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C até 6 horas.

Para a determinação das constantes de equilíbrio (K_d) para cada temperatura de trabalho, foram utilizados os valores de q_{eq} e C_{eq} obtidos a partir do Gráfico 7. Os parâmetros calculados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros termodinâmicos da biossorção do corante AR-B8G (lote 2017) pelo bagaço de malte.

T (°C)	T (K)	kd	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol K)
30	303,15	18,7014866	-7381,2191		
40	313,15	13,79293716	-6832,0682		
50	323,15	9,831246598	-6140,5589	-28018,18	-67,8763
60	333,15	6,871686668	-5338,5566		

Fonte: Aatoria própria (2019).

De acordo com Nascimento et al. (2017), valores negativos de ΔH° indicam que o processo é exotérmico para as temperaturas analisadas. Como o valor obtido é menor que $40000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, apresenta-se características de fisiossorção que possivelmente ocorrem pelas ligações de Van der Waals (AL-DEGS et al., 2000). Assim, o aumento da temperatura ocasionou notável diminuição na capacidade de biossorção. Isso é um fator positivo, visto que ao tratar-se de um processo exotérmico, a aplicabilidade do processo é favorecida, pela facilidade de reprodução da escala laboratorial para escala industrial.

Somados a esse fator, valores negativos de energia livre de Gibbs (ΔG°), indicam que o processo ocorre de forma espontânea, logo, quanto mais negativo ΔG° for, mais facilitado é o processo de remoção do contaminante (ALVES, 2013). Valores negativos de ΔS° sugerem a redução da randomicidade na interface sólido-solução (BARKA et al., 2011).

Comparativamente, Silva (2019) também observou valores negativos para adsorção em monocamada e multicamada, indicando que o processo de remoção do corante AR-B8G (lote 2018) ocorreu espontaneamente, apresentando aumento nos valores de ΔG° , representando que a adsorção é mais favorável em temperaturas menores (ZHANG et al., 2011). Os valores negativos de ΔH° ($-21,35 \text{ kJ mol}^{-1}$) encontrados foram convergentes aos dados experimentais deste trabalho, evidenciando um processo exotérmico e referente a adsorção física.

Resultados semelhantes foram obtidos por Boniolo (2008) na biossorção de urânio utilizando cascas de banana, cujo processo foi considerado exotérmico e o

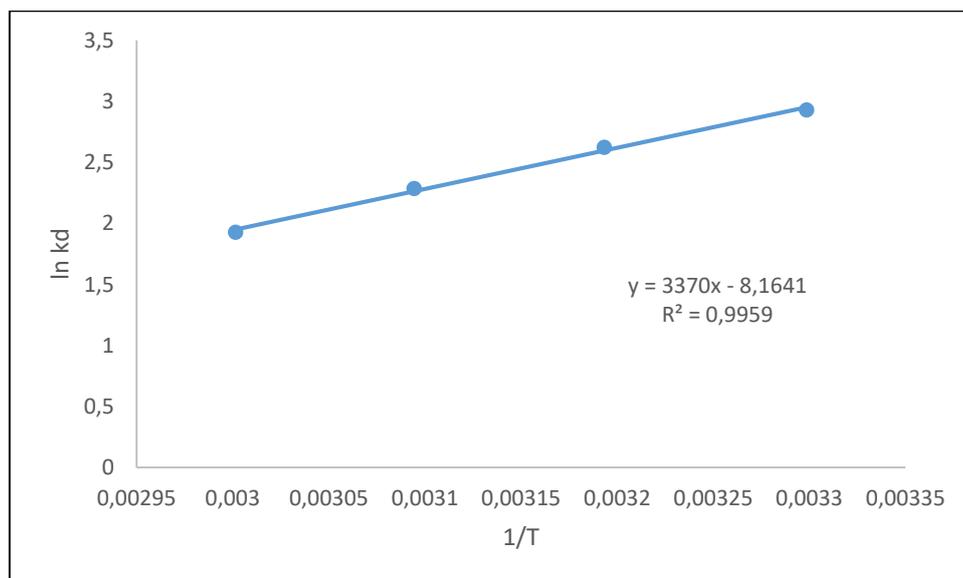
valor de entalpia obtido foi de $-9,61 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os resultados da energia livre de Gibbs não apresentaram aumento significativo com o aumento de temperatura.

Já no tratamento de efluentes têxteis obtiveram-se resultados semelhantes nos trabalhos de Nascimento et al. (2017) para Biossorção do corante índigo carmim por capim elefante, apresentando natureza exotérmica e temperatura ótima de trabalho em 60°C e remoção desfavorecida em 100°C . Dall Orsoletta (2017), utilizou a casca de amendoim como biossorvente para o corante têxtil (*Reactive Blue 203*) em meio sintético e de efluente industrial, com valores negativos de entalpia e entropia.

Para avaliar o nível de interação entre a biomassa e o corante AR-B8G (lote 2017), utiliza-se a Equação de Arrhenius (Equação 20), que expressa a constante de velocidade em função da temperatura, permitindo avaliar a energia de ativação do processo e determinar se ele ocorresse por adsorção física ou química (AKSU, 2001).

Os parâmetros A e E_a podem ser obtidos pelo coeficiente linear e angular da reta, obtidos pelo gráfico de $\ln(k_d)$ versus $1/T$ representado no Gráfico 11.

Gráfico 11 – Ajuste linear dos parâmetros da Equação de Arrhenius.



Fonte: Autoria própria (2019)

Verifica-se que o resultado obtido gerou um R^2 de 0,9959 e foi possível obter o valor de E_a de 28,0182 kJ mol⁻¹, evidenciando novamente o processo de fisissorção, que apresenta como vantagem, a facilidade de recuperação do adsorvato sem a necessidade de quantidades elevadas de energia (BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017).

Utilizando a equação de Arrhenius, Silva (2019) observou que a temperatura ótima para bioissorção do corante AR-B8G (lote 2018) pelo bagaço de malte foi 30°C e os valores de k sofreram um aumento em um comportamento similar com o aumento da temperatura. O gráfico $\ln k \times 1/T$ gerou um R^2 de 0,9997 e E_a de 24,10 kJ mol⁻¹.

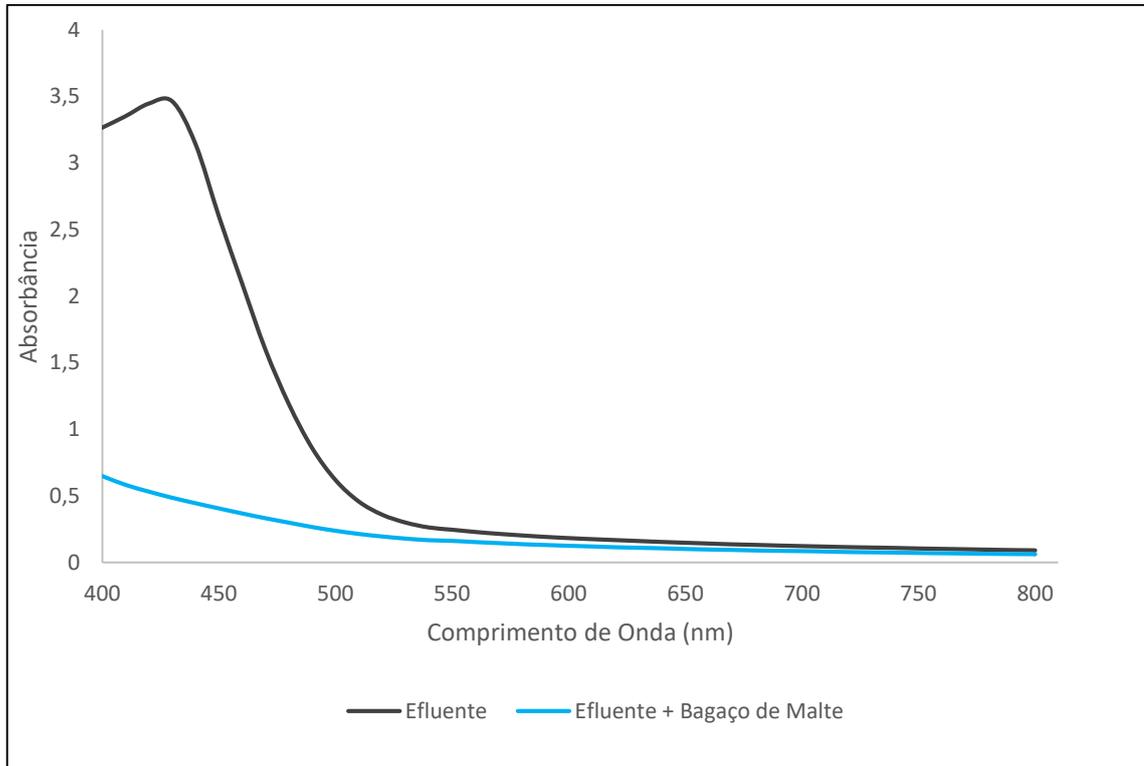
4.7. TESTE EM EFLUENTE REAL

Para avaliar o potencial de tratamento de efluente contendo corantes através da bioissorção com bagaço de malte, foi testado o efluente de uma indústria de embalagens localizada na região dos Campos Gerais (Corante Basf - Basazol® Yellow 5G).

Os testes de remoção do corante presente no efluente foram realizados de acordo com os parâmetros dos melhores resultados obtidos no teste de equilíbrio: batelada, em sistema fechado, sob agitação em 130 rpm a 30°C por 24 horas. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas e alíquotas foram lidas no UV-Vis pelo método de varredura. Os percentuais de remoção foram obtidos a partir da integral da área abaixo dos espectros das leituras em UV-Vis, calculadas a partir do software Origin 6.0.

O Gráfico 12 apresenta os resultados obtidos das leituras do efluente antes e após bioissorção com bagaço de malte no espectrofotômetro.

Gráfico 12 – Espectros do efluente antes e após a biossorção com bagaço de malte.



Fonte: Autoria própria (2019).

O percentual de remoção após o tratamento foi de 73,87%, indicando que o bagaço de malte é uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes de corantes com elevada DQO (9.040,00 mg/L), no entanto outros estudos devem ser realizados para otimizar o processo.

5. CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi avaliado a remoção do corante Amarelo Reafix B8G (AR-B8G (lotes 2017/2018)) pelo bagaço de malte.

A morfologia avaliada por MEV do bagaço de malte antes da bioissorção evidenciou uma superfície irregular, que foi preenchida pelo corante após a bioissorção. O pH_{PCZ} encontrado para o bioissorvente foi de 6,0, que sinaliza que o bagaço de malte não altera o meio que está imerso. Já para soluções com pH abaixo deste valor a superfície do material é carregada positivamente, auxiliando na remoção dos contaminantes, visto que os corantes AR-B8G (lotes 2017/2018) apresentam caráter aniônico.

Pela realização dos testes preliminares foi possível obter a curva de calibração do processo e o melhor comprimento de onda operacional, situado em 420 nm. Foi possível verificar que o pH não interfere na banda de absorção do corante AR-B8G (lote 2017), sendo possível utilizar o mesmo comprimento de onda para todos os testes subsequentes.

Em relação ao diâmetro das partículas da biomassa estudada, não houve variação significativa na remoção do corante da solução sintética, deste modo, pela otimização das condições operacionais, energéticas e econômicas optou-se pela utilização do bagaço de malte sem peneiramento.

O teste de influência do pH na remoção mostrou que o comportamento do sistema é mais eficaz em valores de pH ácido, acentuando a remoção no pH 2. Em pH básico, o sistema apresentou pouca remoção ou nenhuma remoção, o que confirma a natureza aniônica do corante utilizado.

Pela avaliação cinética, encontrou-se um tempo de equilíbrio de 24 horas e uma remoção máxima em cerca de 96%. Contudo, é importante ressaltar que a partir de 10 minutos a remoção é superior à 50% e, em 60 minutos, mais de 90% do corante AR-B8G (lote 2017) foi removido. Assim sendo, a sua aplicabilidade industrial é

favorecida pois encontra-se dentro dos parâmetros da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA.

O modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem foi o mais compatível aos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação próximo à 1. A obtenção da constante cinética do modelo em diferentes temperaturas permitiu determinar a energia de ativação de 28,0182 kJ mol⁻¹ que apresenta magnitude que classifica a remoção como um processo de fisissorção, que por suas ligações mais fracas, permite a recuperação posterior do corante sem a necessidade de elevados níveis de energia. Pelos dados termodinâmicos, associados a energia de ativação, foi possível descrever o processo como exotérmico e espontâneo por apresentar valores negativos para entalpia e energia livre de Gibbs, respectivamente.

A isoterma obtida a partir do teste de equilíbrio apresentou um formato sigmoidal com inflexão, indicando que o processo ocorre através de multicamadas. Como consequência deste fato, o melhor ajuste aos dados experimentais foi obtido pela isoterma de Langmuir-BET, que apresentou um coeficiente de correlação próximo a 1 e menor valor de 20,33 na distribuição qui-quadrado (χ^2). Os valores elevados de q_1 indicam a tolerância para saturação em monocamada.

O teste em efluente industrial foi realizado e o percentual de remoção do Corante Basf – Basazol® Yellow 5G após o tratamento foi de 73,87%, indicando que o bagaço de malte pode ser uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes contendo corantes.

Por fim, a partir dos resultados deste estudo, pode-se afirmar que o bagaço de malte apresenta grande potencial no tratamento de efluentes contendo corantes, quando submetido a condições favoráveis. Sendo, assim possível reduzir os impactos ambientais provenientes das indústrias têxteis, considerando o contexto da economia circular, das necessidades operacionais e econômicas.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos, sugere-se:

- Aplicar a técnica de remoção do corante AR-B8G com o bagaço de malte em tratamento prévio de baixo custo;
- Realizar o estudo de remoção do efluente real, variando as faixas de pH, fazendo o comparativo entre a DQO antes e após o tratamento;
- Avaliar o bagaço de malte na remoção de metais pesados.

REFERÊNCIAS

AKSU, Zümriye. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. Vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation And Purification Technology**, [s.i.], v. 21, p.285-294, 2001.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v.34, n.3, p.927-935.

ALJEBOREEA, Aseel M.; N.ALSHIRIFIB, Abbas; F.ALKAIMA, Ayad. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal Of Chemistry**. Global, p. S3381-S3393. 02 maio 2017.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Sci. agric.** Piracicaba , v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90161998000300005>.

ALMEIDA, Lariana Negrão Beraldo de. **Remoção do corante amarelo reativo B2R utilizando bagaço de cana-de-açúcar**. Defesa realizada em 2015. 64. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

ALVES, Fernanda Cristina. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorvente para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, 2013.

ARAUJO, A. L. P. et al. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcificada. **Scientia Plena**, Sergipe, v. 5, n. 12, p.1-6, 13 dez. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). **Perfil do Setor**. [S. l.], outubro 2018. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 44 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) do Ministério da Saúde de 25 de novembro de 1997**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf/b8d43a0d-5c1b-4be1-ba69-67f69cf55446>.

AQUARONE, E. et al. **Biotecnologia industrial**. São Paulo: Editora BlücherLtda, 2001. v. 4

AZEVEDO, Juliana Laboissière. **A Economia Circular Aplicada no Brasil: uma análise a partir dos instrumentos legais existentes para a logística reversa**. Congresso Nacional de Excelência em Gestão. Rio de Janeiro: 2015. Disponível em: <http://www.inovarse.org/sites/default/files/T_15_036M.pdf>.

BANERJEE, Sushmita; CHATTOPADHYAYA, M.c.. Adsorption Characteristics for the Removal of a Toxic Dye, Tartrazine from Aqueous Solutions by a Low Cost Agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 10, p.1629-1638, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005>.

BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; EL MAKHFOUK, M. 2011. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L. Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.42, n.2, p.320-326.

BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F. An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. **Process Biochemistry**, 38: 1311-1316, 2003.

BONIOLO, Milena Rodrigues. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. doi: 10.11606/D.85.2008.tde-19082009-1552206.

BRASIL. Constituição (2010). Regulamento nº 12305, de 02 de agosto de 2010.: Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.. 1. ed. Brasil: Presidência da República Casa Civil Subchefia Para Assuntos Jurídicos, 02 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>.

BRUNO, Mariza. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

CARDOSO, Natalia Rodrigues. **A China e e seu novo modelo de Desenvolvimento Sustentável**. 2015. 61 f. Monografia - Curso de Economia, Universidade Federal do

Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/1035/1/NRCardoso.pdf>>.

CARDOSO, Natali Farias. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in natura e Carbonizada como Adsorvente**. 2010. 42 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Cap. 2.

CNI. **ECONOMIA CIRCULAR: Caminho estratégico para a indústria brasileira**. Brasília: CNI, 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005**. [S. l.], 17 mar. 2005. Disponível em: http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE CONAMA. **RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011**. 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>.

COSSICH, E. S; TAVARES, C.R.G; SILVA, E. A.; RAVAGNANI, T. M. K; **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa de alga marinha *Sargassum sp.*** Teste (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

CRAESMEYER, Gabriel Ramos. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética**. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

CUEVA-ORJUELA, J. C.; HORMAZA-ANAGUANO, A.; MERINO-RESTREPO, A. **Sugarcane bagasse and its potential use for the textile effluent treatment**. DYNA, v. 84, n. 203, p. 291-297, 2017.

DALL ORSOLETTA, Gabriel. **Aproveitamento tecnológico da casca de amendoim em processo de biossorção de corante têxtil**. 2017. 90 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

DAVIS, Thomas A. et al. **Cadmium Biosorption by *S. fluitans*: Treatment, Resilience and Uptake Relative to Other *Sargassum* spp. and Brown Algae**. 2004.

DANESHVAR, E.; KOUSHA, M.; SOHRABI, M. S.; KHATAEE, A.; CONVERTI, A. **Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: isotherm, kinetic and thermodynamic studies.** Chemical Engineering Journal, v.195, p.297–306, 2012.

DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria Claudia Tonelli; RODRIGUES, Clóvis Antonio. **Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados.** Química Nova, Itajaí, v. 34, p. 764-770, mar. 2011. Ellen Mac Arthur Foundation. **Economia circular.** 2017. Disponível em: <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/pt/economia-circular-1/principios-1> >.

FAO. Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. **Desperdício de alimentos tem consequências no clima, na água, na terra e na biodiversidade.** Disponível em: <<http://www.fao.org/news/story/pt/item/204029/icode/>>.

FERREIRA, Rafael Vicente de Pádua. **Aplicação de Biossorventes no Tratamento de Rejeitos Radioativos Líquidos.**2014. 96 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Cap. 3.

FERRARI, Leila Denise Fiorentin. **Remoção de Corante de Efluentes da Indústria Têxtil Utilizando Processos com Membranas e Adsorção em Bagaço de Laranja.** 2009. 166 f. Dissertação (mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009

FIORENTIN, L.D., et al. 2010. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal.** 163, pp. 68-77.

FISPQ. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos: Amarelo Reafix,** n 0222/08, AGS Química, out. 2008

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2009. 853 p.

FONTANA, Klaiani B. et al. **Biosorption of Pb (II) by Urucum Shells (*Bixa Orellana*) in aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic study.** Química Nova, [s.l.], v. 00, n., p.1-7, 17 jun. 2016. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160113>.

FONTANA, K. B.; et al. Biosorption and diffusion modeling of Pb(II) by malt bagasse. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2016, p. 1-11, 2016b.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora AS, 1982.

GUERRA, Denis Lima; AIROLDI, Claudio. APLICAÇÃO DE Zr/Ti-PILC NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE Cu(II), Co(II) E Ni(II) UTILIZANDO MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADSORÇÃO E TERMODINÂMICA DO PROCESSO. **Química Nova**. v. 31, n. 2, p.353-359, 26 fev. 2008.

GUSMÃO, Karla Aparecida Guimarães et al. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions e Kinetic and equilibrium studies. **Dyes And Pigments**, Oxford, v. 92, n. 3, p.967-974, mar. 2012.

HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. v.34, p.451-465, 1998.

HONORIO, Jacqueline Ferandin. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

JUCHEN, P. T.; et al. Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7111-7118, 2018.

KIMURA, Irene Y.; GONÇALVES JR., Affonso C.; STOLBERG, Joni; LARANJEIRA, Mauro C. M.; FÁVERE, Valfredo T. de. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Florianópolis (SC), p. 51-57, set. 1999.

Ko, M., Clark, J., & Ko, D. (2011). **Investigating the impact of “green” information technology innovators on firm performance**. *Journal of Information Technology Management*, 22(2), 1-12.

Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Durán, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. *Química Nova*, v.25, p.78-82, 2002.

LERVOLINO., Luiz Fernando. **Sistema de lodos ativados**: O sistema de lodos ativados é mundialmente utilizado para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessários, principalmente, uma elevada qualidade do efluente tratado. 2019. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/sistema-lodos-ativados/>>.

LIM, L. B. L.; et al. Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3216-S3228, 2017.

LOW, M.J.D., **Kinetics of chemisorption of gases on solids**. Chemical Reviews, v.60, n.3, p.267-312, 1960.

MAZETTO, I. A.; PARLADORE, D. F. S.; ZAPELÃO, K.; LIMA, R. C. A.; ANSCHAU, A.; "CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS DE UVA-DO-JAPÃO E BAGAÇO DE MALTE COMO ADSORVENTES ATRAVÉS DA ANÁLISE DO PONTO DE CARGA ZERO", p. 1652-1656 . In: **Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [=Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.4]. ISSN Impresso: 2446-8711**. São Paulo: Blucher, 2017. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2017-293

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P.: **Unit Operations of Engineering**. 6ª Edição, Editora McGraw-Hill International. Nova Iorque, 2001.

Metcalf & Eddy; **Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse**. Ed. McGraw Hill, Third Ed., 1991.

MÓDENES, Aparecido Nivaldo et al. **UTILIZAÇÃO DA MACRÓFITA EGERIA DENSA NA BIOSORÇÃO DO CORANTE REATIVO 5G**. 2011. Disponível em: <<http://periodicos.uff.br/engevista/article/viewFile/8884/6354>>.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. **Brewers' spent grains: generation, Characteristics and potencies' applications**. Journal of CentralScienc, v. 4, p. 1-14, 2006.

NASCIMENTO, Aline Carla Costa do et al. Biossorção do corante índigo carmim por *Pennisetum purpureum* Schumach. 1827 (Poales: Poaceae) (Capim elefante). **Journal Of Environmental Analysis And Progress**. p. 44-49. jan. 2017. Disponível em: <<http://journals.ufrpe.br/index.php/JEAP/article/view/1033>>.

OFTER, R., YERACHMIEL, A., SHMUEL, Y. **“Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water”**. Water Environment Research, v.75, pp.246-253, 2003.

OLIVEIRA, Shirlei A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreiras reativa**. 2011. 220 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

ONU - Organização das Nações Unidas. **Economia circular pode ajudar países a combater mudanças climáticas**. 2018. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/economia-circular-pode-ajudar-paises-a-combater-mudancas-climaticas-diz-relatorio/>>.

PEERS, A.M., **Elovich Adsorption Kinetics and the Heterogeneous Surface**, Journal of Catalysis, v.4, p.499-503, 1965.

PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE BIOSORÇÃO DOS ÍONS Cd (II), Cu (II) E Zn (II) PELA MACRÓFITA EGERIA DENSA**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. **Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita Egeria Densa**. 2012. 125 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.]
PORTAL BRASIL. **Brasil é o terceiro no ranking mundial de produção de cerveja**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/08/brasil-e-o-terceiro-no-ranking-de-producao-mundial-de-cerveja>>.

RAFAEL, Helder Martins. **Biossorção do Corante Têxtil Preto Reafix Super 2R com Bagaço de Malte**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal, 2016. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/13174/1/tese_portugal.FinalMEV_imp ress%C3%A3o_docx.pdf>.

REIS, H. C. O.; et al. Malt bagasse waste as biosorbent for malachite green: An ecofriendly approach for dye removal from aqueous solution. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 12, n. 4, p. 118-126, 2018.

RICACZESKI, Cecilia Claudete; PIETROBELLI, Juliana M. T. de Abreu. Produção e avaliação cinética da Celulose Bacteriana na remoção do Corante Amarelo Reativo B2R. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 7., 2017,

Ponta Grossa. **Anais**. Ponta Grossa: APREPRO, 2017. p. 1 - 9. Disponível em: <<http://www.aprepro.org.br/combreprou2017/index.php>>.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T. LEITÃO, R. C. **Valorização de resíduos da agroindústria. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA 15 a 17 de março de 2011 – Foz do Iguaçu, PR Volume I – Palestras.**

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

SACCOL, Thiago. **Economia Circular**. 2018. Disponível em: <<https://www.ideiacircular.com/economia-circular/>>

SAFA, Yusra; BHATTI, Haq Nawaz. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. **Desalination**, [s.l.], v. 272, n. 1-3, p.313-322, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.040>.

SAINI, Amardeep Singh; MELO, Jose Savio. Biosorption of uranium by melanin: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**., p. 155-162. 16 set. 2013.

Salles, A., Alves, A. P. F., Dolci, D., & Lunardi, G. (2013). **Adoção de práticas de TI Verde nas organizações: um estudo baseado em minicase**. Anais do Encontro de Administração da Informação (Enadi), Bento Gonçalves, RS, Brasil, 4.

Santos, Mateus Sales dos Cervejas e refrigerantes / Mateus Sales dos Santos [e] Flávio de Miranda Ribeiro. - - São Paulo : CETESB, 2005. 58 p. (1 CD) : il. ; 30 cm. - - (Série P + L) Disponível em : < <https://cetesb.sp.gov.br/>>.

SCHEUFELE, Fabiano Bisinella. **Estudo da Remoção do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Bagaço de Cana-De-Açúcar como Adsorvente**. 2014. 229 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

SILVA, Bruna Cassia da. **Biossorção do corante Amarelo Reafix B8G a partir do bagaço de malte em batelada e sistema contínuo: avaliação experimental e simulação fluidodinâmica computacional**. 2019. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

SILVA, B. C.; ZANUTTO, A.; PIETROBELLI, J. M. T. A. Biosorption of reactive yellow by malt bagasse. **Adsorption Science & Technology**, v. 0, n 0, p 1-24, jan. 2019. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0263617418823995>.

SILVA, Deborah Cristina Crominski da; PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. **Estudo Cinético da Biossorção do Corante Amarelo Reativo B2R em Resíduo Orgânico da Extração do Óleo de Semente de Chia (Salvia hispanica)**. 2017.

SIMIONATO, Julliana Isabelle et al. Application of chitin and chitosan extracted from silkworm chrysalides in the treatment of textile effluents contaminated with remazol dyes. **Acta Scientiarum. Technology**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.693-698, 2014. Universidade Estadual de Maringá. <http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v36i4.24428>.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

STEFFEN, Vilmar. **DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÍONS USANDO A EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN**. 2014. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014. Cap. 1.

TAŞAR, Şeyda; KAYA, Fatih; ÖZER, Ahmet. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal Of Environmental Chemical Engineering.**, p. 1018-1026. jun. 2014.

TOTH, J., State equations of the solid gas interface layer. **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae**. v.69, 1971, p.311–317.

YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review. **Food chemistry**, v. 192, p. 813-824, 2016.

YANG, X., AL-DURI, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, 287: 25-34, 2005.

ZANUTTO, A.; da SILVA, B. C.; DUARTE, E. R.; de ALMEIDA, L. N. B.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; "AVALIAÇÃO CINÉTICA DO BAGAÇO DE MALTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO REATIVO", p. 302-307. In: **Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [=Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3]. ISSN impresso: 2446-8711.** São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2015-267-.

ZHANG, Z., MOGHADDAM, L., O'HARA, I.M., DOHERTY, W. O. S. Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v.178, p.122- 128, 2011.