

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ADRIANE ZANUTTO
BRUNA CASSIA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE COMO BIOSSORVENTE DO
CORANTE AMARELO REAFIX B2R**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

PONTA GROSSA

2016

ADRIANE ZANUTTO
BRUNA CASSIA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE COMO BIODSORVENTE DO
CORANTE AMARELO REAFIX B2R**

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

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

PONTA GROSSA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa

Nome da Diretoria
Nome da Coordenação
Nome do Curso



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE COMO BIOSSORVENTE DO CORANTE AMARELO REAFIX B2R

por

**ADRIANE ZANUTTO
BRUNA CASSIA DA SILVA**

Este(a) Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado(a) em três de novembro de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. Os(as) candidatos(as) foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Prof.(a) Orientador(a)

Everton Moraes Matos
Membro titular

Matheus Pereira Postigo
Membro titular

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

Dedicamos este trabalho ao nosso autor:
Deus.

AGRADECIMENTOS

Nossos sinceros agradecimentos se destinam primeiramente a Deus, pois cremos que ele operou em nós tanto o querer quanto o efetuar, em cada instante deste trabalho.

Agradecemos aos nossos familiares, pelo auxílio emocional e financeiro, assim como pela paciência e compreensão manifestados em muitos momentos durante todo o curso, incentivando nossa independência e crescimento pessoal e profissional.

À nossa orientadora Prof. Doutora Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli pela oportunidade que nos concedeu, por todas as ideias e sugestões concedidas, por estar sempre disponível e pronta a dividir seus conhecimentos, tendo participação ativa e fundamental na execução deste trabalho e o mais importante, pela amizade desenvolvida nesse período, seremos sempre gratas.

Às nossas amigas, pelo apoio prestado durante todo o curso, por compreenderem nossas dificuldades e ajudarem sempre que possível a eliminá-las.

Ao Programa de Educação Tutorial do curso de Engenharia Química, representado em especial pela Prof. Doutora Elis Regina Duarte, nossos agradecimentos por promover nosso contato com a pesquisa científica, expandindo nossos olhares e instigando em nós a curiosidade e o senso crítico que nos levaram a atingir novos horizontes.

À colega Lariana, pelos conhecimentos compartilhados e trabalhos desenvolvidos em conjunto.

Ao Prof. Doutor Eduardo Sidinei Chaves e à pesquisadora Klaiani Bez Fontana que transmitiram seu conhecimento e experiência, nos auxiliando em grande parte desta pesquisa.

À microcervejaria Schultz Bier por conceder nosso principal objeto de estudo, o bagaço de malte.

À empresa AGS Química pela doação dos corantes utilizados.

À UTFPR, pelo auxílio financeiro de apoio à execução deste trabalho, bem como pelos materiais e instalações concedidas.

À Coordenação do Curso de Engenharia Química, representada pelo Prof. Doutor Everton Moraes Matos, a quem agradecemos também pela participação na banca deste trabalho.

Ao professor Doutor Matheus Pereira Postigo, por aceitar o convite de compor a banca examinadora deste trabalho.

A todos os professores de quem recebemos a dádiva do conhecimento durante todo o curso, especialmente àqueles que despertam em nós o brilho no olhar ao discursar a respeito da Engenharia Química. Serão sempre nossa inspiração e esperamos manter o legado a nós concedido.

Por fim, agradecemos uma à outra, pela amizade e companheirismo que obtivemos antes, durante e que certamente manteremos depois dessa jornada.

“Bem-aventurado o homem que acha
sabedoria, e o homem que adquire
conhecimento.”
(Provérbios 3:13)

RESUMO

ZANUTTO, Adriane. DA SILVA, Bruna Cassia. **Avaliação do bagaço de malte como bioissorvente do corante Amarelo Reafix B2R**. 2016. 84 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

As indústrias têxteis utilizam diversos corantes para agregar valor e tornar seus produtos mais atrativos, atendendo uma vasta gama de clientes. Na etapa de tingimento, ocorre a aderência do corante, em solução aquosa, à fibra têxtil. Posteriormente ao tingimento ocorrem as lavagens do tecido, onde o corante remanescente é descartado. Para que esse descarte não cause danos ao meio ambiente, é necessário remover o máximo possível de corante da água. Em um rio, por exemplo, os corantes têxteis podem prejudicar a transmissão de luz solar bem como comprometer o consumo de oxigênio dissolvido daquele local. Uma alternativa para solucionar este problema é a bioissorção, que utiliza uma biomassa como agente principal na remoção de um poluente indesejável. O bagaço de malte é uma biomassa gerada em grande quantidade na produção artesanal e industrial de cerveja, que é descartado ou utilizado como ração animal, pois se degrada rapidamente e não possui valor significativo. Desta forma, avaliou-se o potencial do bagaço de malte como bioissorvente de um corante comumente utilizado em escala industrial, o Amarelo Reafix B2R. Os testes foram realizados em duplicata, processo batelada, controlando-se temperatura, agitação e pH. Foram realizados testes preliminares para averiguar se há influência do pH na banda de adsorção e na remoção do corante, e se há influência da granulometria do resíduo cervejeiro na bioissorção. Em ambos os casos não detectou-se influência significativa. Realizou-se um planejamento fatorial 2^2 , para obtenção dos parâmetros operacionais ótimos para a remoção do corante nos testes posteriores, sendo eles: pH 2 e 130 rpm. O teste cinético foi realizado com esses parâmetros e temperatura de 30 °C, definindo-se o tempo de equilíbrio de aproximadamente 6 horas, com uma remoção superior a 93% do corante. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se para os dados obtidos. Através do teste de equilíbrio observou-se que os dados se ajustaram à isoterma de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos do processo expressaram que o mesmo ocorre espontânea e favoravelmente, de forma endotérmica e que existem alterações na estrutura do bagaço de malte durante o processo de sorção. Por fim, analisou-se a interferência da força iônica e de outro corante na bioissorção. Verificou-se que quanto maior a concentração de sais, menor a remoção, e que a remoção é praticamente a mesma com uma mistura de corantes. Os resultados demonstram que o bagaço de malte possui grande potencial para ser utilizado no tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Bagaço de malte. Bioissorção. Amarelo Reafix B2R. Indústria têxtil. Corante.

ABSTRACT

ZANUTTO, Adriane. DA SILVA, Bruna Cassia. **Evaluation of malt bagasse as biosorbent dye Yellow Reafix B2R**. 2016. 84 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química - Federal Technology University of Parana. Ponta Grossa, 2016.

Textile industries use various dyes to add value and make their products more attractive, serving a wide range of customers. In the dyeing step occurs the adhesion of the dye, in aqueous solution, to the textile fiber. After dyeing occurs washings of the fabric where the remaining dye is discarded. For this disposal doesn't cause damage to the environment, it is necessary to remove the dye as much as possible of the water. In a river, for example, the textile dyes can prejudice the sunlight transmission and compromise the oxygen consumption in that place. An alternative to solve this problem is the biosorption, which uses a biomass as the main agent in the removal of an undesirable pollutant. The malt bagasse is a biomass generated in large quantities in industrial and artisanal production of beer, which is discarded or used as animal feed, because it degrades quickly and doesn't have significant value. Thus, evaluated the potential of malt bagasse like biosorbent of a dye commonly used in industrial scale: Yellow Reafix B2R. The tests were performed in duplicate, batch process, controlling temperature, rotation and pH. Preliminary tests were conducted to ascertain if there is influence of pH on the adsorption band and removal of the dye, and if there is influence of granulometry of the beer residues in the biosorption. In both cases a significant influence was not detected. It was held a factorial design 2^2 , to obtain the optimum operating parameters for the removal of dye in later tests, which are: pH 2 and 130 rpm. The kinetic test was performed with these parameters and temperature of 30 °C, setting the equilibrium time of approximately 6 hours, with a removal greater than 93% of the dye. The kinetic model of pseudo-second order set for the data. By balancing test was observed that data set to the Langmuir isotherm. The thermodynamic parameters of the process expressed that it occurs spontaneous and favorably, endothermic form and there are changes in the beer residues structure during the process of sorption. Lastly, analyzed the interference of ionic strength and other dye in the biosorption. It was found that higher the concentration of salts lower is the removal, and the removal is virtually the same with the dye mixture. The results prove that the malt bagasse has great potential to be used in the treatment of textile effluents.

Keywords: Malt bagasse. Biosorption. Yellow Reafix B2R. Textile industry. Dye.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Tipos de Isotermas de Adsorção | 33 |
| Figura 2 - Sequência dos procedimentos experimentais..... | 39 |
| Figura 3 - Leitura da solução de corante a 75 mg L^{-1} em espectrofotômetro UV-Vis. | 50 |
| Figura 4 - Curva de calibração para o corante Amarelo Reafix B2R..... | 50 |
| Figura 5 - Influência do pH sobre a banda de adsorção do corante..... | 51 |
| Figura 6 - Influência do pH na remoção do corante pelo bagaço de malte | 53 |
| Figura 7 - Superfície de resposta da remoção de corante amarelo reativo em função de rpm e pH, num tempo fixo de 8 horas | 56 |
| Figura 8 - Efeito do tempo de contato na biossorção em diferentes temperaturas ... | 57 |
| Figura 9 - Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem ajustado aos dados experimentais..... | 59 |
| Figura 10 - Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem ajustado aos dados experimentais..... | 59 |
| Figura 11 - Modelo cinético de Elovich ajustado aos dados experimentais | 60 |
| Figura 12 - Resultados experimentais da biossorção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte. | 62 |
| Figura 13 - Espectros das soluções de corante Amarelo Reafix B2R (A) e Violeta Solimax 4BLE (B), ambos a 75 mg L^{-1} , antes e após a biossorção pelo bagaço de malte | 68 |
| Figura 14 - Espectros das soluções de corante antes e após a biossorção nas seguintes proporções: 80% amarelo/ 20% violeta (A); 50% amarelo/ 50% violeta (B); 20% amarelo/ 80% violeta (C), para a concentração final de 75 mg L^{-1} de corantes | 69 |
| Figura 15 - Efeito da concentração dos sais de NaCl, KCl e NaNO_3 na remoção do corante Amarelo Reafix B2R | 71 |
| | |
| Fotografia 1 - Bagaço de malte | 40 |
| Fotografia 2 - Corante Amarelo Reafix B2R..... | 41 |
| Fotografia 3 - Soluções sintéticas de Amarelo Reafix B2R para o teste de equilíbrio. | 46 |
| | |
| Gráfico 1 - Participação do setor têxtil no PIB da Indústria de Transformação | 16 |
| Gráfico 2 - Participação das indústrias têxteis nos empregos da Indústria de Transformação | 17 |
| Gráfico 3 – Distribuição das microcervejarias no Brasil | 27 |
| | |
| Quadro 1 - Categorias de corante adequadas para cada tipo de fibra..... | 20 |
| Quadro 2 – Nome químico ou genérico e propriedades físico-químicas do corante Amarelo Reafix B2R..... | 22 |
| Quadro 3 – Diferenças entre os processos de fisiossorção e quimiossorção. Fonte: Oliveira (2013) apud Foust et al (1982)..... | 25 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Características das peneiras para o teste de granulometria | 40 |
| Tabela 2 – Parâmetro de velocidade de agitação para os ensaios do planejamento experimental..... | 44 |
| Tabela 3 - Distribuição das interações entre os níveis das variáveis pH e rpm..... | 44 |
| Tabela 4 - Influência do diâmetro da partícula de bagaço de malte na remoção | 54 |
| Tabela 5 – Resultados do planejamento experimental 2 ² variando pH e rpm | 55 |
| Tabela 6 - Equações lineares dos modelos cinéticos e formas de plotagem | 58 |
| Tabela 7 - Coeficientes de correlação e parâmetros de adsorção para os modelos cinéticos. | 60 |
| Tabela 8 - Equações lineares das isotermas de adsorção | 63 |
| Tabela 9 - Coeficientes de correlação e parâmetros das isotermas de adsorção | 63 |
| Tabela 10 - Capacidade máxima de adsorção de corantes por diferentes tipos de biossorventes | 64 |
| Tabela 11 - Relações utilizadas para a determinação dos parâmetros termodinâmicos associados à biossorção | 65 |
| Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos da biossorção corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte | 66 |
| Tabela 13 – Constantes cinéticas de adsorção para equação de Arrhenius..... | 67 |
| Tabela 14 - Parâmetros da equação de Arrhenius..... | 67 |
| Tabela 15 - Percentual de remoção dos corantes amarelo e violeta sozinhos e combinados em diferentes proporções | 70 |
| Tabela 16 - Porcentual de remoção do corante Amarelo Reafix B2R em soluções com diferentes concentrações de sal | 72 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| α | Taxa de adsorção inicial da equação cinética de Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) |
| β | Relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação da equação cinética de Elovich (g mg^{-1}) |
| $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ | Energia livre de Gibbs de adsorção (kJ mol^{-1}) |
| $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ | Entalpia de adsorção (kJ mol^{-1}) |
| $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ | Entropia de adsorção ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) |
| b_L | Constante de adsorção de Langmuir do adsorvato (L mg^{-1}) |
| C_0 | Concentração inicial de adsorvato em solução (mg L^{-1}) |
| C_e | Concentração de adsorvato na fase fluida (mg L^{-1}) |
| C_{eq} | Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) |
| E_a | Energia de ativação (KJ mol^{-1}) |
| K_1 | Constante cinética do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1}) |
| K_2 | Constante cinética do modelo pseudo-segunda ordem (min^{-1}) |
| k_d | Constante de equilíbrio de adsorção da equação de van't Hoff |
| K_F | Constante adimensional de Freundlich |
| m_s | Massa de biossorvente (g) |
| n_F | Constante adimensional de Freundlich |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| ppm | Partes por milhão |
| q_e | Quantidade de adsorvato no adsorvente (mg g^{-1}) |
| q_{eq} | Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}) |
| q_{max} | Quantidade máxima de adsorvato adsorvida (mg g^{-1}) |
| q_t | Quantidade de corante adsorvido em um tempo específico (mg g^{-1}) |
| R | Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| rpm | Rotações por minuto |
| T | Temperatura de operação (K) |
| t | Tempo (min^{-1}) |
| V | Volume da solução no sistema (mL) |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|-------|--------------------------------------------|
| DBO | Demanda bioquímica de oxigênio |
| DQO | Demanda química de oxigênio |
| UTFPR | Universidade Tecnológica Federal do Paraná |

LISTA DE ACRÔNIMOS

| | |
|---------|------------------------------------------------------------------------|
| ABIQUIM | Associação Brasileira da Indústria Química |
| ABIT | Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção |
| CETESB | Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| FISPQ | Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos |
| UV-Vis | Espectrometria de absorção molecular na região do Ultravioleta Visível |

SUMÁRIO

| | |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL | 14 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 14 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL..... | 16 |
| 2.1.1 Tingimento | 18 |
| 2.2 CORANTES TÊXTEIS | 18 |
| 2.2.1 Classificação dos Corantes | 19 |
| 2.2.1.1 Corantes reativos | 20 |
| 2.2.1.1.1 <i>Corante Amarelo Reafix B2R</i> | 22 |
| 2.3 EFLUENTES TÊXTEIS | 23 |
| 2.4 BIOSSORÇÃO..... | 24 |
| 2.5 BAGAÇO DE MALTE..... | 26 |
| 2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO..... | 28 |
| 2.6.1 Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem..... | 30 |
| 2.6.2 Modelo Cinético Pseudo-segunda Ordem | 30 |
| 2.6.3 Modelo Cinético Elovich..... | 31 |
| 2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO | 32 |
| 2.7.1 Isotherma de Langmuir | 34 |
| 2.7.2 Isotherma de Freundlich | 35 |
| 2.8 ESTUDO TERMODINÂMICO | 36 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 39 |
| 3.1 PREPARO DA BIOMASSA..... | 39 |
| 3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES E CURVA DE CALIBRAÇÃO | 40 |
| 3.3 TESTES PRELIMINARES | 41 |
| 3.3.1 Influência do pH na banda de adsorção do corante..... | 42 |
| 3.3.2 Teste de Influência do pH | 42 |
| 3.3.3 Teste de Influência da Granulometria | 43 |
| 3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ⁿ | 43 |
| 3.5 TESTE CINÉTICO | 45 |
| 3.6 TESTE DE EQUILÍBRIO | 46 |
| 3.7 TESTE DE INTERFERÊNCIAS NA REMOÇÃO..... | 47 |
| 3.7.1 Teste de interferência pelo corante violeta | 47 |
| 3.7.2 Efeito da força iônica | 48 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 4.1 PREPARO DA BIOMASSA..... | 49 |
| 4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO | 49 |
| 4.3 TESTES PRELIMINARES | 51 |

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.1 | Influência do pH na banda de adsorção do corante..... | 51 |
| 4.3.2 | Influência do pH na remoção | 52 |
| 4.3.3 | Influência da granulometria na remoção | 54 |
| 4.4 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ⁿ | 55 |
| 4.5 | TESTE CINÉTICO | 56 |
| 4.5.1 | Modelos cinéticos | 58 |
| 4.6 | TESTE DE EQUILÍBRIO | 61 |
| 4.6.1 | Isotermas de adsorção | 63 |
| 4.7 | ESTUDO TERMODINÂMICO | 65 |
| 4.8 | TESTE DE INTERFERÊNCIA NA REMOÇÃO | 68 |
| 4.8.1 | Interferência por outro corante..... | 68 |
| 4.8.2 | Efeito da força iônica | 70 |
| 5 | CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS | 74 |
| 5.1 | CONCLUSÃO | 74 |
| 5.2 | SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS | 75 |
| | REFERÊNCIAS..... | 76 |

1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos podem trazer benefícios imediatos ao homem: aproximar pessoas que moram longe, fazer compras sem mesmo sair de casa, ter cada vez mais opções de produtos a seu alcance, entre outros. Por outro lado, os resultados desses avanços podem ser maléficos num futuro não tão distante, provocando consumismo na população, aumento no volume de lixo produzido, descarte inadequado de materiais perigosos, contaminação de solos, rios, lagos e outros ecossistemas, escassez de recursos naturais, entre outros. É preciso prevenir e evitar esses prejuízos, através da boa gestão dos recursos naturais, e de ações preventivas e corretivas que minimizem seus danos. Especialmente quando tratamos da água doce, um recurso vital para a humanidade que precisa ser administrado com sabedoria, visto que é finito.

Em alguns países, a falta de água já é uma realidade constante. Em outros, o recurso é escasso, sendo muito caro, o que torna o acesso possível apenas para a classe mais abastada de sua população.

O Brasil é um país beneficiado pela quantidade de rios e de água doce. Porém, os últimos acontecimentos revelam que a situação do país já não é mais tão confortável. As indústrias em geral consomem grandes quantidades de água para manter-se em operação. Portanto, elas devem ser responsáveis por buscar métodos, técnicas e procedimentos capazes de minimizar o consumo de água e também a contaminação de suas fontes, como rios e lagos. Seja para cumprir as legislações cada vez mais rígidas, ou, principalmente, para preservar os recursos naturais e evitar sua escassez.

As indústrias têxteis utilizam grande quantidade de água, especialmente nas etapas de lavagem dos tecidos. Essas lavagens ocorrem, muitas vezes, após o processo de tingimento, para retirar o excesso de corante que não se fixou à fibra têxtil. Nesses casos, a água utilizada precisa de algum tratamento antes de ser descartada nos rios ou lagos, pois a presença de corante pode trazer malefícios ao ecossistema aquático natural. Uma alternativa no tratamento desse efluente é a biossorção, que utiliza uma biomassa como biossorvente, atuando na remoção do corante presente na água, tornando-a mais pura, possibilitando assim a devolução da mesma ao seu local de origem e também sua utilização posterior.

Um biossorvente pode ser qualquer material de origem natural. Preferencialmente, buscam-se materiais de baixo custo, abundantes, de fácil obtenção e que necessitem de poucos tratamentos antecedentes à sua utilização. O bagaço de malte possui essas características. Esta biomassa é um subproduto do processo de fabricação de cerveja, que não possui um destino adequado, sendo em geral remanejada para a alimentação animal, devido ao baixo custo e abundância.

Portanto, o tratamento de efluente têxtil contendo o corante Amarelo Reafix B2R por meio da biossorção, utilizando o bagaço de malte como biossorvente pode ser uma excelente alternativa. Esse tratamento pode ser capaz de minimizar ou eliminar completamente os impactos ambientais que seriam causados caso esse efluente fosse descartado sem tratamento prévio.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de biossorção do bagaço de malte na remoção do corante Amarelo Reafix B2R em soluções aquosas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do pH na banda de adsorção e na remoção do corante;
- Analisar a influência da granulometria na remoção do corante;
- Determinar as condições ótimas de operação (pH, agitação e temperatura);
- Definir o tempo de equilíbrio do processo de biossorção e analisar seu modelo cinético de adsorção;
- Determinar a capacidade do bagaço de malte na remoção do corante amarelo reativo empregando isoterms de adsorção;
- Obter os dados termodinâmicos do processo de biossorção;
- Analisar o processo considerando interferências de outro corante e força iônica.

1.4 JUSTIFICATIVA

Os efluentes têxteis podem ser prejudiciais ao meio ambiente quando descartados de maneira incorreta. Nesse sentido, devem ser aplicadas técnicas eficientes para tratá-los. As indústrias têxteis já utilizam métodos conhecidos com esta finalidade, porém, estudos estão sendo desenvolvidos constantemente visando reduzir os custos do processo de tratamento de resíduos têxteis, tornando-o mais barato e fácil de ser aplicado.

A bioissorção é uma técnica de baixo custo e, dependendo do tipo de resíduo utilizado e do tratamento dado a ele, fácil de ser aplicada. Nesse sentido, o bagaço de malte é um resíduo adequado para ser testado, pois pode ser obtido em larga escala, especialmente na cidade de Ponta Grossa, que possui pequenas e grandes empresas do ramo cervejeiro, responsáveis pela geração desse subproduto. Sabe-se que a bioissorção é um processo simples, porém, seu estudo pode ser aprofundado, levando à obtenção de dados interessantes como o tempo e a capacidade de remoção, que não só comprovam a viabilidade da técnica, como também demonstram o potencial de aplicá-la em escala industrial.

Alguns estudos já realizados sobre o tratamento de soluções de corantes têxteis utilizando a técnica de bioissorção foram: Castro (2014) que utilizou bagaço de cana-de-açúcar na remoção do corante têxtil violeta reativo 5; Honorio (2013) utilizando casca de soja como adsorvente de corantes reativos têxteis; e Cardoso (2010) que analisou a remoção do corante azul de metileno utilizando casca de pinhão como adsorvente.

Observou-se que na literatura disponível não foram encontrados estudos que utilizam o bagaço de malte como bioissorvente do corante Amarelo Reafix B2R. Portanto, aproveitou-se essa lacuna para desenvolver um trabalho inédito que possivelmente apresente resultados satisfatórios e possa ser replicado industrialmente.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil está presente no cotidiano da maior parte da população mundial. Seja nos uniformes escolares e de trabalho, como nos momentos de lazer e prática de esportes, os diferentes tecidos com texturas e cores variadas são obtidos por meio das indústrias têxteis.

A indústria têxtil enquadra-se na categoria de indústria de transformação, contribuindo para o PIB desse setor de maneira significativa, e crescente com o passar dos anos. No Gráfico 1 pode ser visualizado o aumento da participação do setor têxtil no PIB em relação às indústrias de transformação em geral, no período compreendido entre 2007 e 2012, indo de 3,35% em 2007, chegando a 5,15% em 2012 (ABIT, 2014).

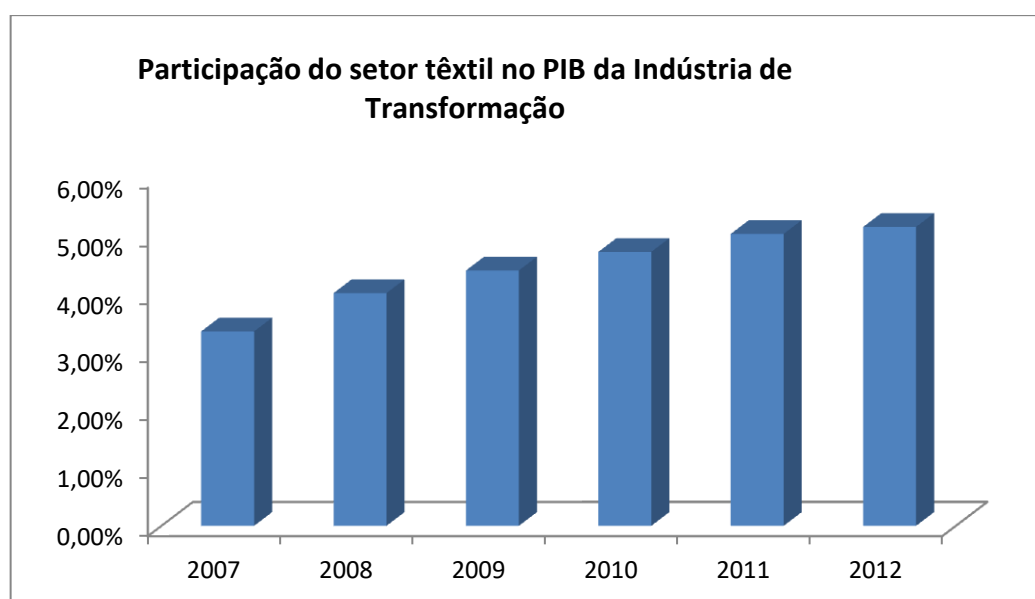


Gráfico 1 - Participação do setor têxtil no PIB da Indústria de Transformação
Fonte: ABIT (2014)

A participação das indústrias têxteis nos empregos da indústria de transformação é ainda mais significativa que a contribuição no PIB. O setor têxtil é o segundo maior empregador da indústria de transformação brasileira, ficando atrás apenas das indústrias de alimentos e bebidas (ABIT, 2014). De 2007 a 2012 a participação do setor têxtil nos empregos da indústria de transformação foi, em média, de 12,66% como indica o Gráfico 2.

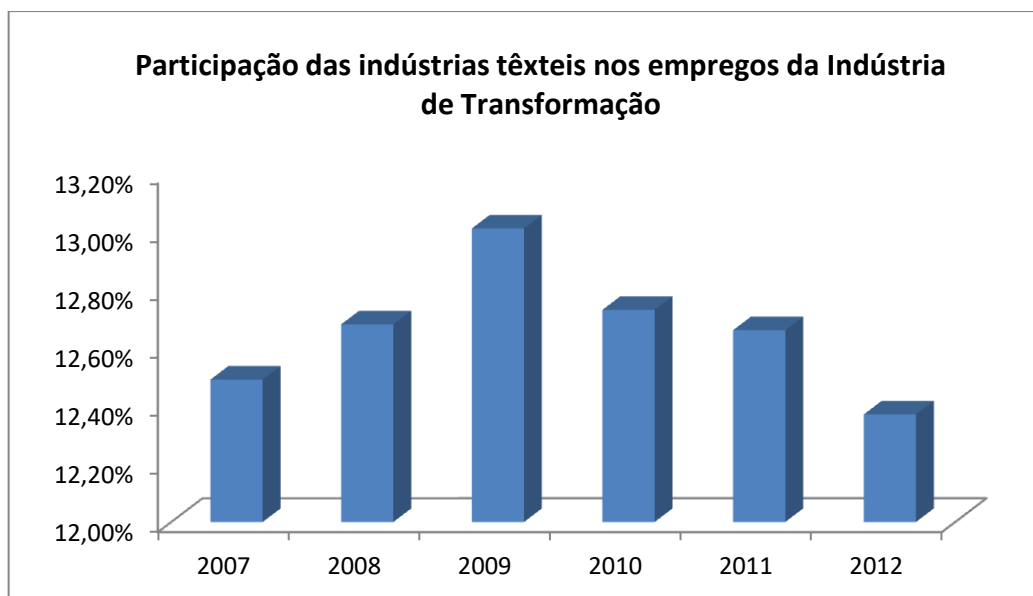


Gráfico 2 - Participação das indústrias têxteis nos empregos da Indústria de Transformação
Fonte: ABIT (2014)

A Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) representa 33 mil empresas brasileiras, de variados portes, que empregam mais de 1,6 milhão de trabalhadores e geram por ano um faturamento de US\$ 53,6 bilhões. O Brasil se destaca no setor têxtil em relação aos outros países, ocupando o quinto lugar na produção têxtil mundial (ABIT, 2015). Na produção têxtil, consome-se grande quantidade de água. Estima-se que 150 litros de água são necessários para produzir um quilograma de tecido, sendo que 88% dessa quantidade é descartada como efluente líquido e 12% é perdida por evaporação durante o processo (LEÃO et. al., 2002).

Em geral, as etapas do processo de produção a partir das fibras têxteis são: fiação, tecelagem (ou malharia), beneficiamento e enobrecimento dos fios e tecidos, e confecções (HONORIO, 2013).

A fiação se trata da transformação da fibra têxtil em fio. Produzido o fio, pode-se encaminhá-lo para a etapa de tecelagem ou de beneficiamento. O beneficiamento se trata de preparar os fios para o seu uso, incluindo o tingimento, a retorção (para fios especiais, linhas, barbantes) ou tratamento especiais que se façam necessários. A partir dos fios produzidos e beneficiados, a tecelagem é o processo responsável pela confecção do tecido plano. O enobrecimento consiste na finalização do tecido produzido, através de estamparia, tingimento e acabamento.

Finalmente, os tecidos são direcionados às confecções, onde são elaborados os produtos têxteis finais (HONORIO, 2013).

A capacidade poluidora das indústrias têxteis é considerada média. O beneficiamento é a etapa mais crítica da produção, pois inclui os processos de tingimento e acabamento, que são os mais prejudiciais ao meio ambiente (TWARDOKUS, 2004).

2.1.1 Tingimento

O tingimento é uma das etapas mais importantes na produção têxtil, pois é a responsável pela diversidade de cores dos tecidos, tornando-os mais atrativos para os consumidores. O processo de tingimento apresenta variações de acordo com o tipo de fibra têxtil utilizada, corante a ser aplicado, modo de fixação desse corante e com o produto final esperado (GUARATINI E ZANONI, 2000).

Três etapas são importantes no processo de tingimento: montagem, fixação e tratamento final. Ao final de todas essas etapas ocorrem lavagens com água corrente para retirar o corante que não se fixou à fibra. A fixação do corante ocorre por meio de reações químicas, que envolve a insolubilização do corante ou de derivados gerados (GUARATINI E ZANONI, 2000).

O objetivo principal do processo de tingimento é atingido por meio da fixação do corante à fibra. Essa fixação é realizada em solução aquosa e pode ocorrer por meio de quatro tipos de interação: ligações iônicas, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes (OLIVEIRA, 2013).

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Os compostos orgânicos que proporcionam cor a determinada fibra, são chamados de corantes têxteis. Esses corantes são capazes de se ligar às fibras têxteis, reagindo ou não com as mesmas, durante a etapa de tingimento (ABIQUIM, 2015).

Pode-se dizer que os corantes são compostos químicos orgânicos capazes de absorver a luz visível, transmitindo cores específicas. Grupos cromóforos, como carbonila, azo, nitro e nitroso são os que permitem identificar determinada cor de um corante. Grupos como amino, nitro, etila, sulfônico, metóxi, etóxi, hidroxila, cloro e

bromo, denominados auxocromos, podem intensificar ou modificar a cor (KIMURA et al, 1999).

Os corantes têxteis são os maiores responsáveis pela grande variedade de cores e estampas presentes nos tecidos. Por meio destes, as opções de roupas são tão variadas, atendendo a diferentes clientes com preferências diversas. Os consumidores buscam, além das cores que lhes agradem, que os corantes estejam bem fixados às fibras do tecido, que a cor seja padronizada e uniforme e que o grau de fixação do corante seja adequado em relação à luz (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Essencialmente, os usuários dos produtos têxteis desejam que os mesmos não liberem coloração em suas lavagens (danificando o próprio tecido e outros que estejam em contato com ele), que não sejam afetados pela transpiração (ficando manchados ou desbotados), tanto quando novos, como com algum tempo de uso (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.2.1 Classificação dos Corantes

Os corantes têxteis são divididos em categorias, de acordo com a sua utilização. Cada tipo de fibra necessita de um tipo específico de corante, pois são os componentes têxteis que controlam a fixação da molécula cromofórica (ABIQUIM, 2015).

O Quadro 1, a seguir, estabelece as principais relações de corantes adequados para cada tipo de fibra, ordenados em ordem alfabética.

| Corantes | Fibras |
|-----------------|--------------------------|
| Ácidos | Nylon (poliamida), lã |
| À tina | Algodão, rayon |
| Azóicos | Algodão, rayon |
| Básicos | Acrílicos |
| Diretos | Algodão, rayon |
| Dispersos | Poliéster |
| Reativos | Algodão, rayon, seda, lã |
| Sulfurosos | Algodão, rayon |

Quadro 1 - Categorias de corante adequadas para cada tipo de fibra
Fonte: ABIQUIM (2015)

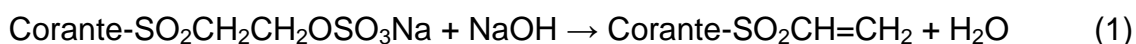
No Brasil, os principais corantes utilizados são os reativos e os dispersos. Os corantes reativos respondem a cerca de 57% da produção, devido a sua aplicação nas fibras celulósicas: algodão e rayon. Já os dispersos contam com 35% da utilização nacional, sendo aplicados nos poliésteres. Os corantes ácidos correspondem a 3% e os básicos a 2% do mercado, sendo aplicados nas poliamidas e nos acrílicos, respectivamente (ABIQUIM, 2015).

2.2.1.1 Corantes reativos

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), os corantes reativos recebem essa denominação devido à presença de um grupo reativo que pode formar ligações covalentes com grupos hidroxilas, presentes em fibras celulósicas, com grupos tióis, amino e hidroxila, presentes em fibras proteicas, e com grupos amino, presente em poliamidas, caracterizando a versatilidade desse tipo de corante e justificando sua ampla utilização industrial.

Os corantes reativos possuem em sua estrutura molecular: um ou mais grupos sulfonato (responsável pela solubilidade e pelo caráter aniônico), um sistema cromofórico (responsável pela cor), um grupo de ligação e um grupo reativo. Comumente, a vinilsulfona e a triazina constituem o grupo reativo, responsável por ligar, através de ligação covalente, o corante à fibra de celulose, por meio de uma reação de substituição ou adição nucleofílica (KIMURA et al, 2000).

De acordo com Kimura et al (2000), exemplifica-se a reação entre a fibra de celulose e o corante reativo – que neste caso possui como grupo reativo a vinilsulfona ($-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) – pela reação de adição nucleofílica demonstrada a seguir:



Nesse caso, a vinilsulfona reage com a hidroxila do sexto carbono da celulose.

A ligação covalente promovida pelo corante em contato com a fibra é o que proporciona a cor estável ao tecido. Em outros tipos de corante, as ligações podem ser mais fracas que as covalentes, tornando a coloração menos estável (GUARATINI E ZANONI, 2000).

A alta solubilidade em água, atrelada à estabilidade da cor promovida pelo corante reativo torna-o cada vez mais utilizado industrialmente, sendo em muitos casos preferível em relação a outros tipos de corante (KIMURA et al, 1999).

No processo de tingimento, os corantes reativos precisam estar em pH básico, aproximadamente 11. Assim, o processo de tintura ocorre em condições básicas, ocasionando uma grande porção de corante hidrolisado que não se fixa à fibra, devido à competição do tingimento com o substrato celulósico. A expressão corante hidrolisado significa que o grupo reativo foi inativado (BALDISSARELLI, 2006).

A quantidade de corante inicial que não se fixa à fibra e precisa ser descartada no processo pode corresponder de 10 até 50%. Esse corante fica presente no efluente industrial, tornando-o de forte coloração. Os corantes reativos não se degradam com facilidade por meio de processos biológicos comumente utilizados (BALDISSARELLI, 2006).

2.2.1.1.1 Corante Amarelo Reafix B2R

O corante têxtil utilizado nesse trabalho foi o Amarelo Reafix B2R, doado pela empresa AGS Química.

De acordo com dados da Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), o Amarelo Reafix B2R é um preparado: corante têxtil, de natureza química: preparação de corante azo. O principal perigo é a nocividade a organismos aquáticos, o que pode causar efeitos adversos em longo prazo nesse ambiente, como a morte de determinados organismos, prejudicando toda a cadeia alimentar desse ecossistema, levando à sua falência. O Quadro 2 apresenta o nome do composto químico que compõe o corante utilizado, bem como suas propriedades físicas.

| | |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nome químico ou genérico | Sódio 7-[[2-[(aminocarbonil)amino]-4-[[4-[[5-amino-4-sulfo-2-[(4-sulfox)etil]sulfonil]fenil]azo]fenil]amino]-6-Cloro-1,3,5-triazin-2-il]amino]fenil]azo]-1,3,6-naftalenotrisulfonato |
| Estado físico | Sólido |
| Cor | Castanho avermelhado |
| Odor | Inodoro |
| pH | 6,8 (20 g L ⁻¹) |
| Ponto de fusão | 400 °C |
| Densidade | 694 kg m ⁻³ |
| Solubilidade (em água) | 100 g L ⁻¹ a 30 °C |

Quadro 2 – Nome químico ou genérico e propriedades físico-químicas do corante Amarelo Reafix B2R

Fonte: Adaptado de FISPQ (2008)

Sobre as informações ecológicas, a FISPQ diz que o corante citado não é facilmente biodegradável e que é nocivo para os organismos aquáticos quando liberado diretamente em cursos de água. As considerações a respeito do tratamento e disposição do produto são: incinerar e depositar em aterro, atendendo às determinações legais. Quanto às embalagens utilizadas no armazenamento do produto, estas devem ser descartadas vazias como resíduos químicos.

2.3 EFLUENTES TÊXTEIS

A legislação, bem como os consumidores, exigem cada vez mais um posicionamento ambientalmente correto em relação aos resíduos gerados nas indústrias. E com as indústrias têxteis não ocorre de maneira diferente.

As características dos efluentes têxteis incluem: altas colorações, grande quantidade de sólidos suspensos, demanda química de oxigênio (DQO) elevada, surfactantes, detergentes, sais inorgânicos e também pode apresentar metais pesados, como cobre, níquel e cromo. Outros compostos que podem estar presentes são hidrocarbonetos, como fenóis, tolueno e benzeno, que podem causar câncer (BALDISSARELLI, 2006).

Os corantes presentes nos efluentes das indústrias têxteis possuem, além de seu aspecto visual facilmente detectável, toxicidade para o ecossistema aquático, podendo bloquear a passagem de luz na água e, assim, prejudicar especialmente o processo de fotossíntese. A depender do tipo de corante, 1 ppm pode ser suficiente para tornar o efluente têxtil visível na água e também levar malefícios à vida aquática (BALDISSARELLI, 2006).

Portanto, é importante buscar maneiras de tratar os efluentes têxteis, minimizando seus impactos e possibilitando um descarte adequado que esteja de acordo com o previsto pela legislação vigente. A Engenharia Química é muito importante nesse processo, desenvolvendo e aperfeiçoando técnicas já existentes, ou novas, no tratamento desses efluentes, buscando a melhoria contínua com o menor custo monetário e ambiental possível.

Existem diversas técnicas disponíveis na literatura que visam remover os corantes da água. As mais conhecidas são compostas por métodos de oxidação química e biológica, adsorção, fotocatalise, filtração por membrana, coagulação, floculação, troca iônica, entre outras (BALDISSARELLI, 2006).

A técnica de adsorção é uma das que apresenta os melhores resultados na remoção de corantes artificiais, pois os corantes são retirados do efluente líquido passando a ser uma fase sólida, assim, um grande volume de efluente líquido gerado se torna uma pequena quantidade retida em um sólido. Após esse processo, o adsorvente, que é a parte sólida em que o corante fica retido, pode ser descartado de maneira correta, sem causar prejuízos ao meio ambiente (CARDOSO, 2010).

Pode-se realizar a dessorção do adsorvente, incineração ou descarte em aterro sanitário.

Uma das principais diferenças entre a adsorção e a biossorção está no adsorvente utilizado, que no caso da biossorção é chamado de biossorvente. Esse biossorvente, em geral, se trata de um resíduo de origem natural, ou seja, uma biomassa que possua baixo valor comercial e seja encontrada em abundância e com facilidade.

2.4 BIOSSORÇÃO

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 adsorvente, tornando o custo do tratamento de efluentes mais acessível.

A biossorção se utiliza de uma fase líquida, que normalmente é a água, contendo algum composto dissolvido chamado de adsorvato, que no caso desse trabalho é o corante Amarelo Reafix B2R, e também de uma fase sólida, que é a biomassa (PIETROBELLI, 2007).

O processo de biossorção inclui a retenção tanto de metais pesados quanto de compostos orgânicos, que anteriormente estavam em soluções aquosas, à biomassa utilizada, sendo que esse método não necessita de transporte nem energia metabólica. O sucesso da remoção depende de alguns fatores, como pH, concentração da substância a ser removida, tipo de biossorvente utilizado e tempo de contato entre a solução inicial e o biossorvente (CASTRO et al, 2014).

A adsorção pode ocorrer por mecanismos físicos ou químicos, ou ambos. A adsorção física, chamada de fisiossorção ocorre quando as forças de Van der Waals estão presentes, impedindo a quebra das ligações químicas no adsorvato, assim, é possível reverter o processo de adsorção. Já a adsorção química, também denominada quimiossorção, caracteriza-se pela difícil reversibilidade do processo de adsorção, devido à formação de ligações químicas entre o sólido e o adsorvato. Essas ligações químicas surgem devido ao arranjo das forças e fica restrita apenas à camada superficial do material adsorvente. Além disso, os processos de

fisiossorção e quimiossorção podem ocorrer simultaneamente, dependendo do tipo de adsorvente e adsorvato (OLIVEIRA, 2013).

As diferenças principais entre os processos de fisiossorção e quimiossorção podem ser observados no Quadro 3.

| 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 3 – Diferenças entre os processos de fisiossorção e quimiossorção. Fonte: Oliveira (2013) apud Foust et al (1982)

A escolha do biossorvente a ser utilizado é muito importante, pois o material utilizado pode definir a viabilidade de aplicação do processo de biossorção no tratamento da solução do corante em questão.

As principais características desejáveis em um biossorvente são: área superficial externa e interna ampla (para maior capacidade de biossorção); interação cinética entre o adsorvato e o biossorvente favorável ao processo de biossorção; ser estável térmica e quimicamente e possuir o mínimo possível de solubilidade; possuir certa força mecânica e dureza, evitando a sobrecarga dos poros e das partículas; não ter tendência a formar reações químicas não desejadas; e baixo custo (OLIVEIRA, 2013).

2.5 BAGAÇO DE MALTE

Seguindo as características desejáveis para um bioissorvente, o bagaço de malte foi considerado uma boa opção. Essa biomassa é abundante e pode ser facilmente encontrada, pois se trata de um subproduto do processo de fabricação da cerveja, produzida e consumida em larga escala no Brasil.

O principal subproduto das indústrias cervejeiras é o bagaço de malte, responsável por 85% dos resíduos oriundo do processo produtivo. Trata-se de um material lignocelulósico, rico em fibras e proteínas que contém, em geral, 28% de lignina, 28% de hemicelulose e 17% de celulose (MELLO et al, 2013).

O Brasil é o terceiro maior consumidor de cerveja do mundo. De acordo com o SEBRAE (2014), aproximadamente 12 bilhões de litros de cerveja foram consumidos no país, ficando atrás apenas da China e dos Estados Unidos.

Basicamente, a fabricação da cerveja consiste em obter o malte, preparar o mosto, fermentar o preparado, processar a cerveja e envasá-la. O principal resíduo desse processo é o bagaço de malte, também conhecido como resíduo úmido de cervejaria, polpa úmida de cervejaria ou bagaço de cevada. O bagaço de malte possui cerca de 80% de umidade, e apresenta-se sob a forma de cascas ou farelo (LOPES et al, 2015).

No processo de preparação do mosto, especificamente, obtém-se o bagaço de malte. Esse processo é dividido nas etapas de moagem do malte, maceração do malte e adjunto, filtração do mosto, fervura do mosto, clarificação e resfriamento do mosto. Na etapa de filtração, o mosto é filtrado para retirar os resíduos dos grãos de malte e adjunto. Essa filtração ocorre em peneiras que utilizam as próprias cascas do malte presentes no mosto como elementos filtrantes, e a parte sólida que fica retida é o bagaço de malte (CETESB, 2005).

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005), entende-se por adjuntos os materiais compostos por carboidratos não maltados, com propriedades e características que complementam o malte de forma benéfica. Portanto, o bagaço de malte é composto pela parte residual do malte não aproveitada no processo de fabricação da cerveja, e também por adjuntos que possam ter sido adicionados.

O bagaço de malte possui composição variável, dependendo da variedade do malte, devido ao tipo e época de colheita da cevada; condições de moagem do

malte; e dos tipos de adjunto, que podem ser milho, trigo, arroz, sorgo, entre outros (MELLO et al, 2013).

Em geral, esse subproduto é utilizado como ração animal, devido à sua concentração de nutrientes e ao baixo custo. Porém, seu elevado teor de umidade (aproximadamente 77%) favorece o crescimento microbiano e dificulta o processo de armazenagem e transporte. Assim, alternativas estão sendo estudadas na utilização desse resíduo, como secá-lo para aumentar sua vida útil e diminuir seu volume, utilizando-o posteriormente como biomassa ou na alimentação animal (KLAGENBOECH, 2012).

O mercado cervejeiro no Brasil é amplo, porém, apenas três grandes indústrias detêm mais de 90% da produção: Ambev, Kaiser e Schincariol. Apesar disso, as microcervejarias estão em ascensão, sendo que atualmente o país conta com mais de 170 empreendimentos desse porte. O Gráfico 3 apresenta a distribuição das microcervejarias no território nacional (CERVESIA, 2015).

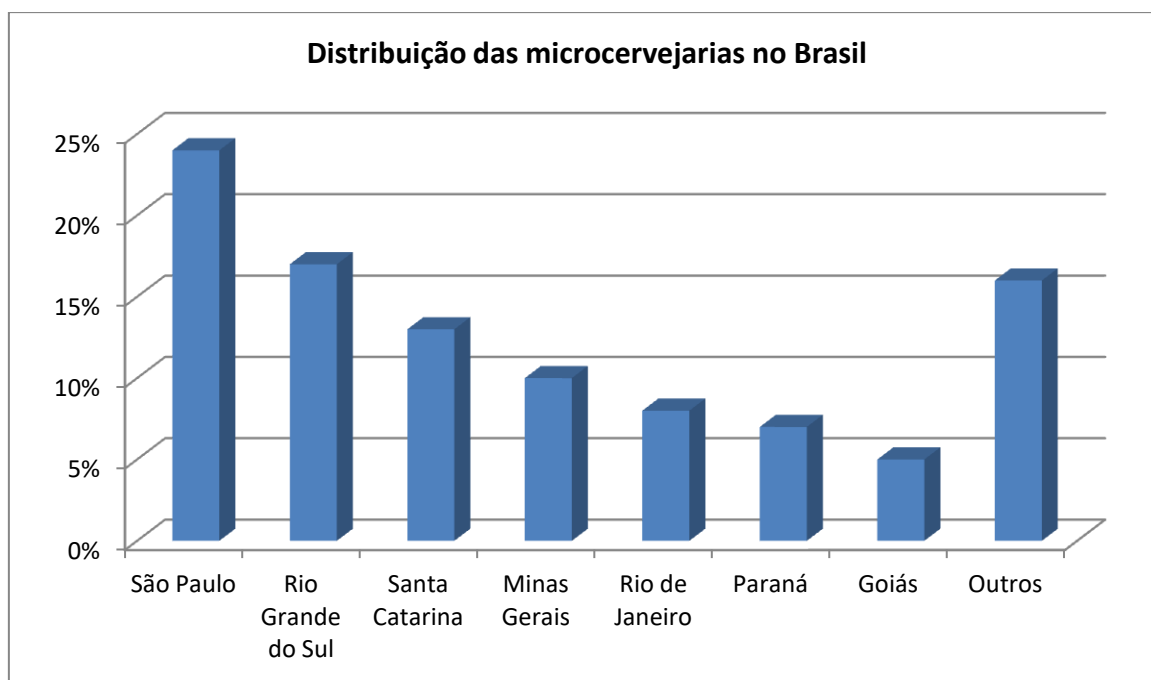


Gráfico 3 – Distribuição das microcervejarias no Brasil
 Fonte: CERVESIA (2015)

O Paraná ocupa a sexta posição em quantidade de microcervejarias, com uma representatividade de 7% do setor. A cidade de Ponta Grossa, onde esse trabalho foi desenvolvido conta com uma participação elevada no setor cervejeiro do estado, pois possui uma fábrica da Heineken, uma indústria recém-instalada da

Ambev, inaugurada em 2015, e também conta com a Microcervejaria Schultz Bier, que forneceu o resíduo a ser utilizado neste trabalho.

Devido à facilidade de obtenção do bagaço de malte, bem como o potencial de bioadsorção previsto por conta de sua composição, escolheu-se essa biomassa esperando-se alcançar elevadas taxas de remoção do corante Amarelo Reafix B2R no presente trabalho.

2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção permite avaliar o comportamento do sistema formado pelo adsorvato e adsorvente, assim como, os parâmetros cinéticos de equilíbrio.

A cinética e adsorção é utilizada para determinar a velocidade 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 a taxa de adsorção (HONORIO, 2013).

Diversos fatores influenciam a velocidade com que uma molécula é adsorvida sobre uma superfície adsorvente, entre eles: as características físico-químicas do adsorvato (natureza, solubilidade, massa molecular, entre outros), do adsorvente (natureza, estrutura superficial) e da solução (concentração, temperatura e pH), além da interação e o tempo de contato entre adsorvato-adsorvente (OLIVEIRA, 2013). De acordo com Fogler (2013, p. 529), o mecanismo associado ao processo de sorção segue as seguintes etapas:

- (1) transferência de massa (difusão) do reagente do interior da fase fluida para a superfície externa do adsorvente;
- (2) adsorção nos sítios da superfície externa;
- (3) difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros do adsorvente, até as proximidades da superfície adsorvente interna dos poros;
- (4) adsorção das moléculas do reagente nos sítios disponíveis na superfície interna.

A determinação da taxa de adsorção pode ser realizada a partir de equações matemáticas denominadas modelos cinéticos. Na literatura, estes modelos podem ser encontrados em diferentes formas de representação, e cada uma baseada em

considerações teóricas e experimentais. Os modelos comumente utilizados são: modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (HONORIO, 2013).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem consideram que a diferença entre a concentração da fase sólida em qual quer tempo do processo, e a concentração da fase sólida no equilíbrio representam a força motriz de adsorção. Com a diferença que, para o modelo pseudo-primeira ordem a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz, enquanto que para o modelo pseudo-segunda ordem a taxa de adsorção global é proporcional ao quadrado da força motriz. Tais modelos descrevem também que a velocidade de adsorção é controlada pela difusão externa, onde a resistência à transferência de massa é dada somente pela camada externa do sólido (PIETROBELLI, 2012).

Já o modelo cinético de Elovich descreve a existência de um processo de quimiossorção, envolvendo adsorventes com superfície heterogênea (ROYER, 2008). Para a utilização destes modelos é necessário a determinação da concentração de equilíbrio de cada partícula de poluente no adsorvente, dada pela Equação 1.

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

Onde:

q_e é a quantidade de poluente adsorvida pelo adsorvato (mg g^{-1});

V é o volume da solução (L);

C_0 é a concentração inicial de adsorvato em solução (mg L^{-1});

C_{eq} é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

m_s é massa de biossorvente (g).

2.6.1 Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de Pseudo-primeira ordem é a denominação dada a equação de primeira ordem de Lagergren. Esta foi a primeira equação formulada para descrever a adsorção em sistemas líquido-sólido com base na capacidade de carga do sólido. Parte do princípio que “a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido” (CRAESMEYER, 2013).

O modelo cinético de Pseudo-primeira linearizado é apresentado pela Equação 2:

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

Onde:

q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t (min^{-1});

K_1 é a constante de velocidade de adsorção do modelo cinético Pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Em geral, o modelo de Pseudo-primeira ordem não é ajustável para a faixa completa de tempo de contato no sistema adsorvato/adsorvente, sendo aplicável apenas nos 20 a 30 minutos iniciais do processo de sorção. A determinação das constantes deste modelo são obtidas por meio do gráfico de $\log(q_{eq} - q_t)$ versus t . Onde q_{eq} é obtido a partir do coeficiente linear e K_1 a partir do coeficiente angular da reta (CRAESMEYER, 2013).

2.6.2 Modelo Cinético Pseudo-segunda Ordem

O modelo de Pseudo-segunda ordem descreve o comportamento do processo de adsorção no tempo total de contato e se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida. Este modelo evidencia também o compartilhamento ou

troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato, que ocorre a partir de forças de valência em processos de quimiossorção (CRAESMEYER, 2013).

Pietrobelli (2012) descreve que a quimiossorção, ou adsorção química, é um processo irreversível e exotérmico, onde são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvato e adsorvente. Já a adsorção física (fisiossorção), é um processo reversível e também exotérmico, onde a adsorção ocorre a partir das forças intermoleculares de atração entre o adsorvato e adsorvente, sem a quebra de ligações químicas. Comparando estes tipos interação, verifica-se que a quimiossorção é mais lenta que a fisiossorção, representando a etapa mais limitante do processo de adsorção.

O modelo de Pseudo-segunda ordem linearizado é apresentado a partir da Equação 3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (3)$$

Onde:

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t (min^{-1});

K_2 é a constante de velocidade de adsorção do modelo cinético pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}).

O gráfico de (t/q_t) versus t permite a determinação das constantes de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem. Onde q_{eq} é obtido a partir do coeficiente angular e K_2 a partir do coeficiente linear da reta (CRAESMEYER, 2013).

2.6.3 Modelo Cinético Elovich

O modelo cinético de Elovich é um modelo matemático adequado para a descrição de sistemas com superfícies de adsorção heterogêneas (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011). Este modelo assume também que há ocorrência de quimiossorção nos processos de adsorção (ROYER, 2018).

O modelo cinético de Elovich é representado pela Equação 4:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4)$$

Onde:

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t (min^{-1});

α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);

β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação (g mg^{-1}).

As constantes deste modelo cinético α e β podem ser determinadas a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente, obtidos em um gráfico de (q_t) versus $\ln(t)$.

2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O estudo do equilíbrio permite avaliar a capacidade de adsorção e a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. O equilíbrio é obtido quando não são verificadas variações na concentração das espécies em solução com relação ao tempo de contato. Quando medida, sob temperatura constante, a distribuição de equilíbrio permite a utilização de modelos de sorção denominados isotermas de equilíbrio (PIETROBELLI, 2012).

As isotermas são equações matemáticas utilizadas para representar a capacidade de adsorção teórica, a partir da determinação da quantidade de soluto (adsorvente) adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração do soluto na fase fluida. A utilização das isotermas permite prever o desempenho sob determinadas condições operacionais e com isso dimensionar equipamentos necessários para o processo (PIETROBELLI, 2012).

Diversos tipos de isotermas são descritos na literatura. As formas mais comuns são as isotermas côncavas, lineares, convexas e irreversíveis, que estão representadas na Figura 1. Estes modelos relacionam a concentração de adsorvato na fase fluida (C_e) e a quantidade de adsorvato no adsorvente (q_e).

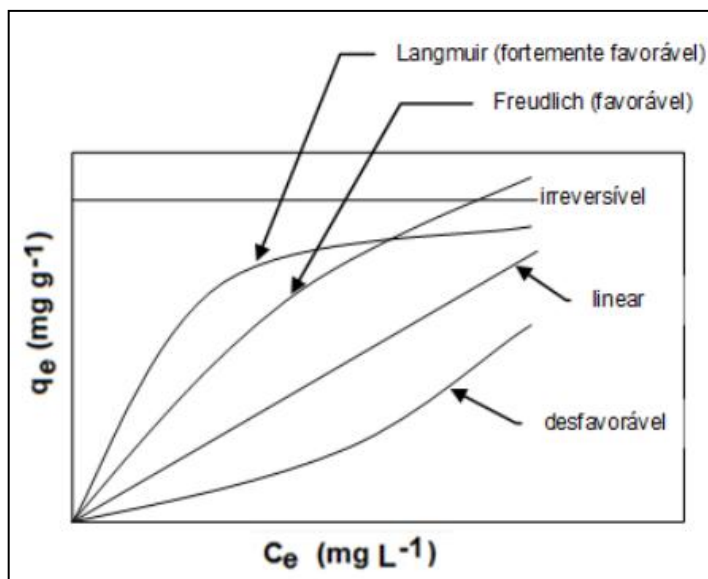


Figura 1 - Tipos de Isotermas de Adsorção
Fonte: Oliveira (2013 apud McCABE et al. 2001, p. 21)

As isotermas côncavas refletem um processo de adsorção desfavorável, onde são necessárias altas concentrações de adsorvato na fase fluida para que a quantidade de adsorvato no adsorvente seja considerável. Já nas isotermas lineares, verifica-se que essa relação é proporcional. As isotermas convexas implicam em um processo favorável onde a quantidade de adsorvato adsorvido é alta mesmo em concentrações baixas de adsorvato na fase fluida. E as isotermas irreversíveis representam o processo de adsorção muito favorável, uma vez que a quantidade adsorvida independe da concentração do adsorvato na fase fluida (MCCABE, 2001).

Para processos de bioadsorção a capacidade do bioadsorvente (biomassa) também é avaliada a partir das isotermas. Estes modelos são obtidos a partir de ensaios de equilíbrio e são fortemente influenciados pela temperatura e pH.

Os modelos mais utilizados para representar os processos de bioadsorção são as isotermas de Langmuir e de Freundlich, que representam formas convexas de isotermas favoráveis a bioadsorção (PIETROBELLI, 2012).

As isotermas são obtidas a partir da determinação da concentração de equilíbrio em solução (C_e) e a quantidade de material adsorvido (q_e) em ensaios de bioadsorção. Nestes ensaios, são preparadas amostras com diferentes concentrações

iniciais de adsorvato e uma determinada massa de biossorvente. Após a filtração destas amostras é possível quantificar os dados de equilíbrio.

2.7.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um modelo simples utilizado para descrever o equilíbrio químico reversível entre a superfície e a solução em um processo de sorção (LOUREIRO, 2012). Este modelo é considerado como fortemente favorável e assume que as forças atuantes no processo de adsorção são semelhantes às forças envolvidas nas combinações de espécies químicas. Segundo Pietrobelli (2012, p. 40), a isoterma de Langmuir considera as seguintes suposições:

(1) o sistema é ideal; (2) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; (3) cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, espécie adsorvida; (4) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A isoterma de Langmuir é dada pela Equação 5:

$$q_{eq} = q_{max} \left(\frac{b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \right) \quad (5)$$

E na forma linearizada a isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 6:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} b_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (6)$$

Onde:

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});

C_{eq} é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

As constantes da isoterma de Langmuir, q_{max} e b_L , podem ser determinadas através do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente, obtidos a partir do gráfico de $\left(\frac{C_{eq}}{q_{eq}}\right)$ versus (C_{eq}) , da Equação 6.

2.7.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo matemático que descreve um processo de adsorção reversível e favorável. Este modelo considera que a superfície do adsorvente é heterogênea, desta forma, os sítios de adsorção possuem energia de adsorção diferentes e muitas vezes indisponíveis (BALDISSARELLI, 2006).

Este modelo considera também a existência de uma estrutura em multicamadas, onde o aumento na concentração do adsorvato provoca um aumento na quantidade adsorvida em relação a superfície adsorvente (BALDISSARELLI, 2006). Desta forma, o modelo não prevê a saturação da superfície, caracterizando a existência de uma cobertura superficial infinita (PIETROBELLI, 2012).

Por se tratar de um modelo empírico, a utilização da isoterma Freundlich se restringe ao ajuste em faixas limitadas de aplicação, não fornecendo conclusões em caso de extrapolações (PIETROBELLI, 2012). A representação matemática deste modelo é dada pela Equação 7:

$$q_{eq} = K_F C^{n_F} \quad (7)$$

E na forma linearizada a isoterma de Freundlich pode ser representada pela Equação 8:

$$\ln q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C \quad (8)$$

Onde:

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;

C é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A constante K_F avalia o potencial de adsorção para um aumento na concentração do corante. Verifica-se que quanto maior esta constante, maior a capacidade de adsorção o adsorvente possui para a captação de um adsorvato em solução (PIETROBELLI, 2012).

As constantes da isoterma Freundlich, K_F e n_F , podem ser determinadas através do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente, obtidos a partir do gráfico de $(\ln q_{eq})$ versus $(\ln C)$, da Equação 8.

2.8 ESTUDO TERMODINÂMICO

O estudo do equilíbrio realizado em diferentes temperaturas permite a determinação de parâmetros termodinâmicos associados ao processo de biossorção. Estes parâmetros servem para avaliar as características finais do sistema.

No estudo termodinâmico, as grandezas investigadas são: entalpia de adsorção (ΔH°_{ads}), energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}) e entropia de adsorção (ΔS°_{ads}). A determinação destes parâmetros permite avaliar se o processo de adsorção é espontâneo, se é endotérmico ou exotérmico e a afinidade do adsorvente pelo adsorvato. Permite também verificar se a adsorção representa um processo favorável do ponto de vista termodinâmico (ALVES, 2013).

Para a determinação dos parâmetros ΔH°_{ads} (kJ mol^{-1}) e ΔS°_{ads} ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) utiliza-se a equação linearizada de van't Hoff, dada pela Equação 9. Para isto, um

gráfico de $(\ln k_d)$ versus $(1/T)$ fornece uma relação linear onde o coeficiente angular da reta é igual a $(-\Delta H^{\circ}_{ads}/R)$ e o coeficiente linear é igual a $(\Delta S^{\circ}_{ads}/R)$.

$$\ln k_d = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (9)$$

Onde k_d é a constante de equilíbrio de adsorção ($L g^{-1}$), fornecida a partir da Equação 10, R é a constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$) e T é a temperatura de operação (K). A elevação de k_d a medida que T também é elevada reflete na natureza endotérmica do processo (ALVES, 2013).

$$k_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (10)$$

Em que q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ($mg g^{-1}$) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio de adsorvato em solução ($mg L^{-1}$) (FONTANA et al., 2016).

A partir da obtenção dos parâmetros de entalpia e entropia de adsorção, é possível determinar ΔG°_{ads} ($kJ mol^{-1}$), por meio das relações termodinâmicas apresentadas nas Equações 11 e 12:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (11)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln k_d \quad (12)$$

O processo de adsorção é caracterizado como exotérmico quando são encontrados valores negativos para (ΔH°_{ads}) . Portanto, há a liberação de energia durante a interação entre adsorvente e adsorvato. Já a absorção de energia é verificada quando são encontrados valores positivos para (ΔH°_{ads}) , caracterizando um processo endotérmico.

A espontaneidade é verificada quando são obtidos valores negativos para ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$). Em sistemas com esta característica o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente, e o processo é termodinamicamente favorável.

E por fim, valores negativos encontrados para ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$) caracterizam um processo com menor desorganização na interface sólido/solução em virtude das interações decorrentes entre adsorvato e adsorvente (BALDISSARELLI, 2006).

A cinética de adsorção avaliada em diferentes temperaturas permite determinar também os parâmetros cinéticos associados à equação de Arrhenius, descrita pela Equação 13.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

Onde:

k é a constante de velocidade de adsorção;

A é a constante de Arrhenius;

E_a é a energia de ativação (KJ mol^{-1});

T é a temperatura da solução (K);

R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Estes parâmetros podem ser obtidos mediante aos coeficientes angular e linear gerados pelo gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental consistiu em uma série de testes necessários para caracterizar o processo de remoção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte, conforme a sequência apresentada na Figura 2. Nesta seção serão abordados os materiais e a metodologia utilizados nos ensaios.

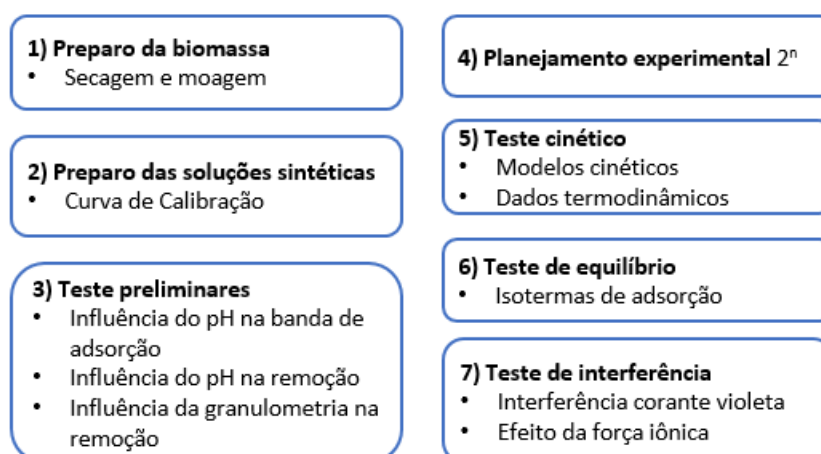


Figura 2 - Sequência dos procedimentos experimentais

Para a realização do presente estudo, foram utilizados os laboratórios localizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa. Sendo eles:

Laboratório de Métodos Instrumentais (C-005);

Laboratório de Iniciação Científica e Tecnologia (C-007);

Laboratório de Química Instrumental (H-003).

3.1 PREPARO DA BIOMASSA

O bagaço de malte foi a biomassa selecionada para o presente estudo, a qual foi cedida pela empresa Schultz Bier Microcervejaria localizada na região de Ponta Grossa/PR. A Fotografia 1 apresenta a biomassa utilizada nos ensaios.



Fotografia 1 - Bagaço de malte

Para o preparo, o bagaço de malte foi seco a 30 °C em estufa com circulação e renovação de ar, SL 102 - SOLAB. E em seguida triturado em um macro moinho de facas, MA340 – Tipo Willey, para a obtenção de partículas em tamanhos menores.

Após ser triturada, parte da biomassa foi peneirada com o auxílio de um agitador eletromagnético com peneiras redondas (Bertel – AAKER) por um tempo de 10 minutos, para que fossem selecionados três tamanhos diferentes de partícula. 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 - Características das peneiras para o teste de granulometria

| | | | |
|---------------------------------------------|-------|-------|---------|
| Mesh | 16,20 | 42,48 | 500,635 |
| Diâmetros médios das partículas (mm) | 0,912 | 0,323 | 0,0225 |

A massa de bagaço de malte não peneirada e as frações retidas nas peneiras foram armazenadas separadamente para posterior utilização no teste de influência da granulometria na remoção do corante.

3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES E CURVA DE CALIBRAÇÃO

O corante têxtil utilizado nos procedimentos foi Amarelo Reafix B2R, na forma de soluções sintéticas. Estas soluções foram preparadas a partir da dissolução do corante em água destilada, e armazenadas em frascos âmbar

envoltos em papel alumínio. Este procedimento foi realizado para evitar possíveis alterações nas concentrações de corante, devido à ação da luz. A Fotografia 2 apresenta do corante utilizado nos ensaios.



Fotografia 2 - Corante Amarelo Reafix B2R

Para a obtenção do comprimento de onda no qual o corante absorve maior quantidade de luz realizou-se uma varredura das soluções de corante em espectrofotômetro UV-Vis (Ultravioleta Visível), Femto – 800 XI, com comprimento de onda na faixa de 400 a 700 e verificou-se o maior pico de absorção.

Como a concentração de corante é uma medida que não pode ser quantificada diretamente, foi necessária a determinação de curva de calibração capaz de fornecer a concentração de adsorvato em função da absorbância obtida em leituras UV-Vis.

Para tanto, foram preparadas soluções de corante com concentrações de 12,5 a 100 mg L⁻¹ (12,5; 25; 50; 75; 100 mg L⁻¹). Estas soluções foram submetidas primeiramente a varreduras em UV-Vis (para determinação do comprimento de onda) e em seguida lidas com relação a absorbância no comprimento de onda fixado. Com isso, obteve-se a absorbância das amostras em função da concentração, gerando uma curva de calibração.

3.3 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares consistiram em um conjunto de ensaios utilizados para determinar as faixas e parâmetros para a realização do planejamento

experimental e dos testes cinético, de equilíbrio e de interferências, baseados em trabalhos anteriores.

3.3.1 Influência do pH na banda de adsorção do corante

O procedimento foi realizado para determinar a faixa de pH em que houvesse deslocamento na banda de absorção do corante quando em leituras no espectrofotômetro UV-Vis.

O teste foi realizado em duplicata com faixas de pH entre 1 e 14 (1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14). As amostras foram preparadas a partir da adição de 25 mL de solução sintética de corante amarelo reativo a 75 mg L^{-1} em copos descartáveis de 50 mL. O ajuste individual das amostras foi feito através de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Em seguida, as amostras foram mantidas em repouso por 24 horas. Após esse período, foram centrifugadas (280R - Excelsa) a 3000 rpm por 10 minutos, para que então o sobrenadante pudesse lido em espectrofotômetro UV-Vis.

Por fim, a influência do pH sobre a banda de adsorção do corante foi analisada a partir da comparação entre os valores de absorbância obtidos para cada amostra em leituras no comprimento de onda fixado.

3.3.2 Teste de Influência do pH

Para determinar o pH de operação, ou seja, a faixa de pH em que a remoção de corante pela biomassa é mais efetiva, realizou-se o teste de influência do pH. A partir deste teste foi possível avaliar também a influência deste parâmetro no processo de bioadsorção.

Para tanto, foram preparadas amostras em duplicata com 0,15 g de biomassa e 25 mL da solução sintética de corante com 75 mg L^{-1} , em erlenmeyers de 125 mL. Em seguida, com o auxílio de soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, realizou-se o ajuste do pH das amostras nas faixas de 1 a 12 (1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 12). Estas amostras foram mantidas em uma incubadora com agitação rotativa (TE-420 – Tecnal), por um período de 22 horas a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 100 rpm (parâmetros definidos arbitrariamente). Após esse tempo, as amostras foram

centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos, para que então o sobrenadante pudesse ser lido em espectrofotômetro UV-Vis.

A partir das leituras da absorbância e com o auxílio da curva de calibração, foi possível quantificar a concentração remanescente no sobrenadante e com isso determinar a remoção de corante amarelo reativo pelo bagaço de malte.

3.3.3 Teste de Influência da Granulometria

O teste de influência da granulometria foi um ensaio realizado para avaliar a influência do tamanho das partículas do bagaço de malte na remoção do corante amarelo reativo.

Para a realização deste teste, foram preparadas amostras em duplicata contendo 0,30 g de biomassa nos três diferentes tamanhos partícula selecionados (Tabela 1), além da mistura granulométrica, e 50 mL de solução sintética de corante 75 mg L⁻¹. O pH destas amostras foi ajustado ao pH de operação determinado no teste 3.3.2, com o auxílio de soluções hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

Após o preparo, as amostras foram mantidas em incubadora com agitação rotativa (TE-420 – Tecnal) por um período de 22 horas, a 30 °C e 100 rpm (parâmetros arbitrários). Posteriormente, foram centrifugadas e analisadas em relação à concentração de corante por meio de medidas em espectrofotômetro UV-Vis.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2ⁿ

Para avaliar a interação que os fatores pH e velocidade de agitação (rpm) desempenham e refletem no processo de remoção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte, realizou-se o planejamento experimental 2ⁿ.

A quantidade de experimentos necessários foi determinada da seguinte forma:

$$2^n = \text{número de experimento a serem realizados}$$

Onde n corresponde ao número de parâmetros a serem analisados. Para o presente caso, o número de parâmetros é igual a dois (velocidade de agitação e pH), com isso:

$2^2 = 4$ experimentos a serem realizados

A velocidade de agitação foi pré-estabelecida mediante valores encontrados na literatura e obtidos em outros testes desta pesquisa, conforme os dados apresentados na Tabela 2. E no caso do parâmetro pH, a faixa analisada no planejamento experimental foi referente ao pH de operação determinado no teste de influência do pH.

Tabela 2 – Parâmetro de velocidade de agitação para os ensaios do planejamento experimental

| | Máximo | Médio | Mínimo |
|-------------------------------------|--------|-------|--------|
| Velocidade de agitação (rpm) | 130 | 65 | 0 |

Para avaliação dos parâmetros por meio do planejamento experimental fatorial 2^n as variáveis devem ser combinadas em termos de máximo, médio e pontos centrais. Desta forma, a Tabela 3 apresenta como foram distribuídas as interações entre os níveis das variáveis pH e rpm, onde (+) representa o valor máximo, (-) o valor mínimo e (0) o valor central das variáveis.

Tabela 3 - Distribuição das interações entre os níveis das variáveis pH e rpm

| Análise | pH | rpm |
|---------|----|-----|
| 1 | + | - |
| 2 | - | - |
| 3 | + | + |
| 4 | - | + |
| 5 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 |

Considerando os pontos centrais, foram realizados um total de 7 experimentos para o planejamento experimental. Estes experimentos foram realizados em duplicata mediante a adição de 0,30 g de bagaço de malte e 50 mL de solução sintética de corante 75 mg L^{-1} em erlenmeyers de 125 mL. O ajuste individual do pH foi realizado a partir da adição de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, em faixas correspondentes ao resultado obtido no teste de influência do pH. As amostras foram então colocadas em incubadora com agitação

rotativa, a uma temperatura de 30°C, por 22 horas e velocidade de rotação de acordo com os dados da Tabela 2

Após o período de contato entre a solução de corante e a biomassa, na incubadora com agitação rotativa, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos, para que então o sobrenadante pudesse ser lido em espectrofotômetro UV-Vis.

Após a obtenção dos resultados, estes foram avaliados para a determinação das melhores combinações de pH e agitação para os testes subsequentes, a partir do software *Statistica 7.0* (Copyright StatSoft, Inc. 1984-2004).

3.5 TESTE CINÉTICO

Para caracterizar o processo de biossorção e determinar o tempo de contato necessário entre o corante Amarelo Reafix B2R e o bagaço de malte para o alcance do equilíbrio pelo sistema, realizou-se o teste cinético, o qual consistiu na avaliação da remoção promovida pela biomassa em diferentes intervalos de tempo.

Em erlenmeyers de 125 mL foram preparadas amostras em duplicata contendo 0,30 g de bagaço de malte e 50 mL de solução sintética de corante 75 mg L⁻¹. O pH destas amostras foi ajustado no valor de pH de operação determinado no teste de influência do pH. Este ajuste foi feito mediante a adição de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

Após o preparo, as amostras foram mantidas na incubadora com agitação rotativa e retiradas em intervalos de tempo pré-determinados (de 0 até 2880 minutos). O pH das amostras e a velocidade de agitação da incubadora foram ajustados de acordo com os resultados obtidos nos testes anteriores.

Após os intervalos de contato, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi então analisado em relação à concentração inicial de corante a partir das leituras em UV-Vis.

O ensaio foi realizado para as temperaturas de 30, 40 e 50°C. Por fim, os dados de remoção obtidos experimentalmente permitiram a determinação dos parâmetros cinéticos resultantes da biossorção. Os parâmetros foram obtidos mediante o ajuste dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich aos dados obtidos neste ensaio.

3.6 TESTE DE EQUILÍBRIO

Para quantificar a capacidade de adsorção de corante pelo bagaço de malte realizou-se o teste de equilíbrio. A partir dos resultados deste teste, foi possível determinar também as características do sistema, como a afinidade entre adsorvato e bioissorvente.

Para tanto, este teste foi realizado a partir do preparo de amostras em duplicata contendo 0,30 g de bagaço de malte e 50 mL de solução sintética de corante com concentração entre 12,5 a 900 mg L⁻¹ (12,5; 25; 50; 75; 150; 225; 300; 375; 450; 525; 600; 675; 900 mg L⁻¹) em erlenmeyers de 125 mL. O pH destas amostras foi ajustado ao pH de operação, a partir de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

Em seguida, as amostras foram mantidas em incubadora com agitação rotativa a 30°C, com a velocidade de agitação determinada no planejamento experimental, por um tempo equivalente ao tempo de equilíbrio, obtido a partir do teste cinético. As amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos. E por fim, foram realizadas as leituras do sobrenadante em espectrofotômetro UV-Vis.

A Fotografia 3 apresenta as soluções sintéticas de corante amarelo reativo utilizadas na realização deste ensaio.



Fotografia 3 - Soluções sintéticas de Amarelo Reafix B2R para o teste de equilíbrio.

A partir dos dados obtidos neste teste foi possível determinar a capacidade máxima de sorção do bagaço de malte no processo de bioissorção do corante amarelo reativo, a partir do ajuste das isotermas de adsorção aos dados experimentais.

3.7 TESTE DE INTERFERÊNCIAS NA REMOÇÃO

Os efluentes têxteis apresentam em sua composição diversos outros compostos dissolvidos ou suspensos que podem influenciar o processo de remoção pela bioissorção. Estes compostos podem ser ácidos, bases, sais, íons metálicos e outros corantes provenientes do processo industrial.

A presença de íons metálicos como Na^+ (íon sódio) e K^+ (íon potássio) nos efluentes têxteis eleva a força iônica da solução e acaba por influenciar a bioissorção (MURYA et al. 2006). A presença de outros corantes pode também ser um fator interferente neste processo. Desta forma, para se mostrar vantajoso, o tratamento de efluentes a partir da bioissorção deve ser capaz de remover um ou mais corantes mesmo na presença de interferentes.

3.7.1 Teste de interferência pelo corante violeta

Para avaliar a influência de outros corantes no processo de bioissorção, o corante escolhido foi o Violeta Solimax 4BLE. Para a realização do teste foram preparadas soluções padrões de 75 mg L^{-1} de corante amarelo e de corante violeta.

A partir da dissolução destas soluções, soluções sintéticas em concentrações de 50%, 80/20% e 20/80% (Amarelo Reafix B2R/ Violeta Solimax 4BLE) foram preparadas, de forma que a concentração final da mistura fosse de 75 mg L^{-1} .

O teste foi realizado a partir de amostras em duplicata com 0,30 g de bagaço de malte e 50 mL de solução sintética, para cada proporção de mistura de corante. As amostras foram mantidas em contato por um período de 1 hora na incubadora com agitação rotativa.

Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por um tempo de 10 minutos, e a análise de interferência foi realizada mediante a varredura em espectrofotômetro UV-Vis das soluções sintéticas antes e após o processo de bioissorção.

Condições de ensaio como pH e velocidade de rotação foram determinados a partir dos resultados dos testes preliminares e planejamento fatorial.

3.7.2 Efeito da força iônica

O objetivo principal deste teste foi verificar a influência que a força iônica exerce sobre a remoção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte. Para tanto, foram utilizados os sais: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e nitrato de sódio (NaNO₃).

O teste com cada um dos sais foi realizado a partir de amostras em duplicata de 0,30 g de bagaço de malte, 50 mL de solução de corante a 75 mg L⁻¹ e a adição dos respectivos sais em diferentes concentrações.

Em cada amostra foi adicionada determinada quantidade da solução estoque do sal, de forma que a diluição originasse amostras com concentrações de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 e 1 mol L⁻¹ de sal.

As amostras foram mantidas na incubadora a 30°C por 1 hora, e em seguida foram centrifugadas a 3000 rpm por um tempo de 10 minutos. As condições de ensaio: pH e velocidade de agitação foram obtidas nos testes anteriores. Por fim, realizou-se a leitura do sobrenadante em UV-Vis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos procedimentos experimentais abordados em materiais e métodos.

4.1 PREPARO DA BIOMASSA

O preparo da biomassa foi realizado de forma que a umidade presente no resíduo fosse eliminada a fim evitar a proliferação de microrganismos. O bagaço de malte, em seu recebimento, apresentava considerável teor de água em virtude do processamento do qual se originava. Para tanto, realizou-se a secagem do resíduo em estufa com circulação e renovação de ar. A remoção da umidade foi garantida pela verificação da massa do resíduo em intervalos de tempo, até o momento em que não foi mais observada variações nas medidas. Com isso, o tempo de secagem foi de 96 horas.

Após esse período, o resíduo foi triturado para a obtenção de partículas menores e um pouco mais uniformes, e em seguida peneirado.

4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a determinação do comprimento de onda no qual a solução sintética absorve maior quantidade de luz, realizou-se uma varredura em espectrofotômetro UV-Vis, na faixa de 400 a 700 nm das soluções sintéticas utilizadas na determinação da curva de calibração.

Verificou-se que o pico de absorção do corante para todas as soluções concentrou-se na mesma faixa. Com isso, a Figura 3 apresenta a leitura realizada para a solução inicial de 75 mg L^{-1} .

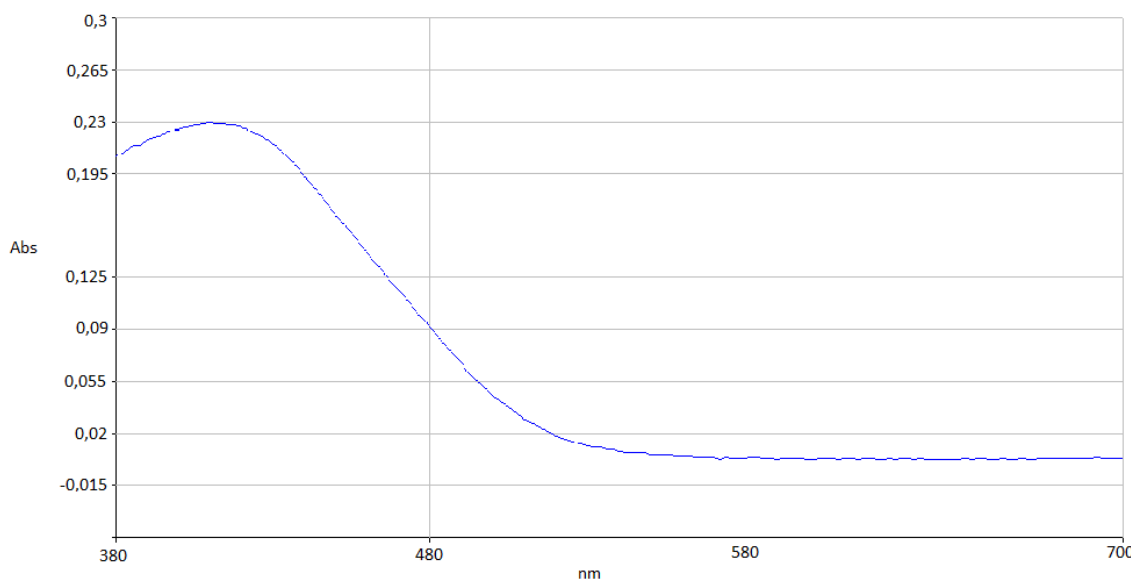


Figura 3 - Leitura da solução de corante a 75 mg L⁻¹ em espectrofotômetro UV-Vis

A partir da leitura, pode-se observar que o comprimento de onda com maior absorção de luz pela solução de corante ocorreu em 410 nm. Desta forma, este foi o valor adotado para as leituras realizadas nos testes subsequentes.

Para a curva de calibração, as soluções com diferentes concentrações de corante foram lidas no comprimento de onda fixado (410 nm) e os valores obtidos permitiram construir um gráfico de absorbância *versus* concentração, conforme apresentado na Figura 4.

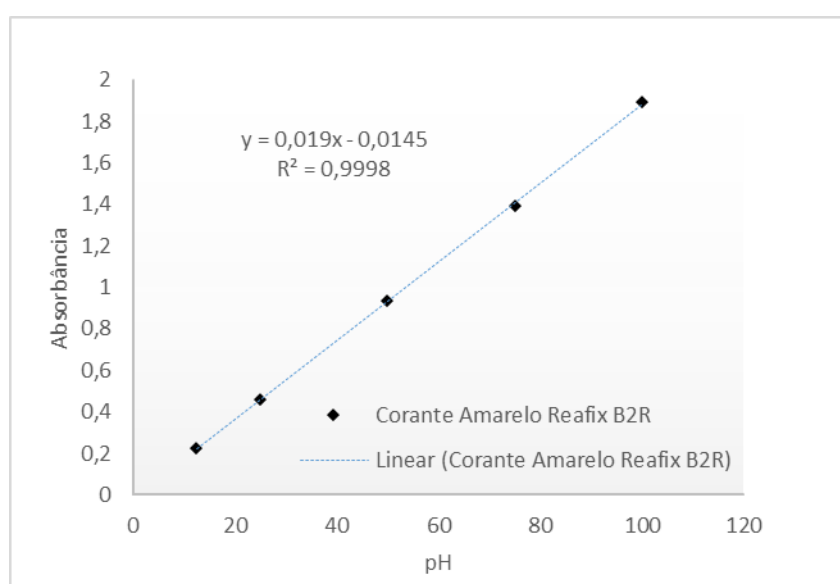


Figura 4 - Curva de calibração para o corante Amarelo Reafix B2R

Como se observa na Figura 4, os valores dispostos no eixo “x” são referentes às concentrações e “y” às absorvâncias das soluções sintéticas. Com isso, a equação da reta gerada pela correlação entre os dados pode ser escrita de seguinte forma:

$$\text{Abs} = 0,019C - 0,0145$$

Onde Abs se refere à absorvância e C à concentração das soluções (mgL^{-1}).

A equação gerada se mostrou uma excelente correlação linear dos pontos, uma vez que o R^2 foi de 0,9998. Com isso, a equação pode ser utilizada para determinar a concentração das soluções sintéticas e das amostras utilizadas em todos os experimentos do presente estudo.

4.3 TESTES PRELIMINARES

4.3.1 Influência do pH na banda de adsorção do corante

O teste de influência do pH na banda de adsorção foi realizado a fim de avaliar se este parâmetro causa deslocamento na banda de adsorção do corante quando este é submetido a leituras em espectrofotômetro UV-Vis

As absorvâncias das soluções sintéticas com ajuste em diferentes faixas de pH foram avaliadas a partir de leituras no espectrofotômetro UV-Vis, e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5.

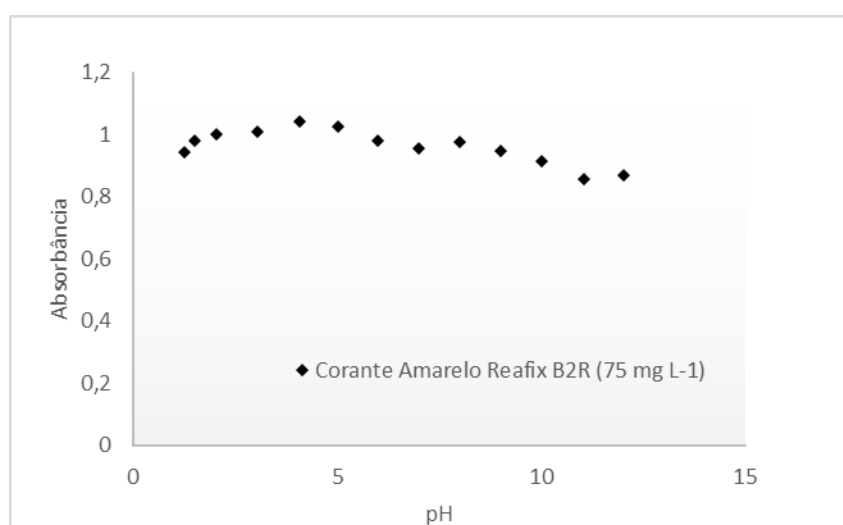


Figura 5 - Influência do pH sobre a banda de adsorção do corante

Conforme pode ser observado na Figura 5, não houve variação significativa nos valores de absorvância entre o pH 1 a 12. As pequenas variações, no entanto, podem ser explicadas pelo fato de que foram adicionadas maiores ou menores quantidades de ácido/base nas soluções para o ajuste de cada pH. Com isso, o ajuste pode ter interferido na concentração da solução de corante e, portanto, influenciado o valor das absorvâncias.

No entanto, verifica-se que o pH não oferece influência na banda de adsorção do corante Amarelo Reafix B2R e, portanto, as leituras em UV-Vis podem ser realizadas no mesmo comprimento de onda fixado (410 nm) para todas as faixas de pH.

4.3.2 Influência do pH na remoção

O pH é um parâmetro importante na caracterização do processo de biossorção, pois pode influenciar na carga superficial do biossorvente, na ionização das moléculas de corante e com isso, interferir positiva ou negativamente na remoção.

Depois de um período de contato de 22 horas, as amostras contendo bagaço de malte e solução sintética de corante em diferentes faixas de pH foram avaliadas por meio da leitura em UV-Vis. Com o auxílio da curva de calibração, foi possível quantificar a concentração remanescente de adsorvato e com isso, a remoção de corante pela biomassa.

A Figura 6 apresenta a remoção obtida em função do pH das amostras.

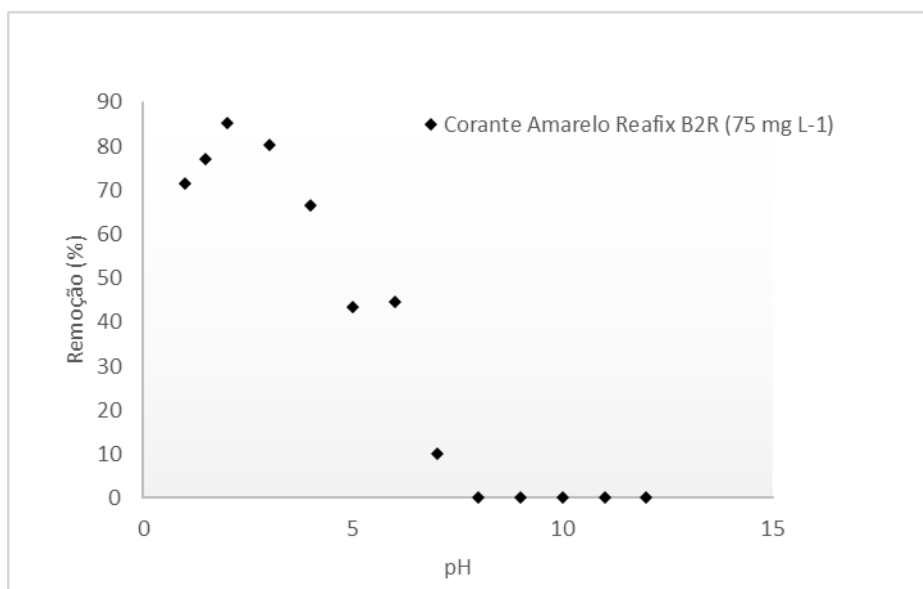


Figura 6 - Influência do pH na remoção do corante pelo bagaço de malte

A partir dos resultados verifica-se que conforme o valor do pH diminuiu a remoção aumentou, tendo um potencial de aproximadamente 85% em pH 2. A partir do pH 7, a remoção não foi efetiva e até mesmo nula.

A explicação para este fato está relacionada com a interação eletrostática entre o corante e a superfície do adsorvente. Segundo Módenes et al. (2011), com o decréscimo do pH o número de sítios ativos carregados negativamente na superfície do adsorvato diminui devido ao aumento de prótons disponíveis na solução do corante. Desta forma, a adsorção de ânions é favorecida, uma vez que os corantes reativos possuem caráter aniônico devido à presença do grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$).

O corante Amarelo Reafix B2R utilizado no presente estudo apresenta caráter aniônico. Desta forma, em pH ácido a concentração de prótons em solução aumentou e os íons H^+ conferiram um caráter positivo aos sítios da superfície do biossorvente. Este mecanismo ocasionou a interação eletrostática entre o corante e o resíduo, facilitando a adsorção entre o bagaço de malte e o corante.

Em seu trabalho, Honorio (2013) caracterizou a remoção de corantes reativos utilizando casca de soja como adsorvente. E na avaliação da influência do pH na remoção verificou que em faixas ácidas de pH a remoção foi mais efetiva e teve seu potencial reduzido nas faixas básicas. Os melhores potenciais de remoção foram alcançados em pH 1 e 2.

Da mesma forma concluiu Fontana et al. (2015), que em seu trabalho utilizou o bagaço de malte para a remoção de corantes têxteis. A avaliação do pH na

remoção também evidenciou melhor desempenho em faixas ácidas, com o melhor potencial alcançado em pH 1,5.

4.3.3 Influência da granulometria na remoção

O teste de granulometria avaliou a influência do tamanho das partículas de bagaço de malte na remoção do corante Amarelo Reafix B2R. Para tanto, foram preparadas amostras contendo solução sintética de corante e bagaço de malte em diferentes diâmetros de partícula, além da mistura granulométrica, em pH 2. Após o tempo de contato, realizou-se a leitura em UV-Vis e determinou-se o percentual de remoção, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Influência do diâmetro da partícula de bagaço de malte na remoção

| Diâmetro (mm) | Remoção (%) |
|----------------------|--------------------|
| 0,922 | 78,41 |
| 0,323 | 77,05 |
| 0,0225 | 77,78 |
| Mistura | 85 |

Os resultados obtidos demonstraram que não houve diferença significativa da remoção em função da granulometria. Pois, a partícula de maior diâmetro utilizada no experimento (0,922 mm) apresentou um percentual de remoção de 78,41%, enquanto que para a mistura granulométrica o percentual foi de 85%. Como a variação entre os percentuais não foi significativa, conclui-se que a influência do diâmetro médio das partículas pode ser desprezada e a etapa de peneiramento da biomassa pode ser eliminada.

O fato da granulometria não influenciar a remoção pode ser explicado pela aparência do bagaço de malte seco, possuindo formato próximo a lâminas. Sendo assim, a área superficial da biomassa sofre alteração insignificante ao ser dividida em pedaços menores, pois sua área lateral é muito pequena quando comparada à área longitudinal.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2ⁿ

Os resultados da aplicação do planejamento experimental 2², bem como as interações entre os níveis das variáveis pH e rpm estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados do planejamento experimental 2² variando pH e rpm

| Análise | pH | rpm | Absorbância média (nm) | % Remoção |
|---------|----|-----|------------------------|-----------|
| 1 | 2 | 0 | 0,1485 | 85,13 |
| 2 | 12 | 0 | 1,831 | -68,31 |
| 3 | 2 | 130 | 0,1225 | 87,51 |
| 4 | 12 | 130 | 2,087 | -58,39 |
| 5 | 7 | 65 | 1,064 | 18,73 |
| 6 | 7 | 65 | 1,295 | 1,32 |
| 7 | 7 | 65 | 1,156 | 11,76 |

A análise 3 da Tabela 5 foi a que apresentou maior percentual de remoção, sendo a mais satisfatória. Utilizando-se a solução em pH 2, agitação de 130 rpm e 8 horas de contato entre o resíduo e a solução obteve-se 87,51% de remoção do corante. Os dados obtidos mostram também valores de remoção negativos para as análises em pH 12. O meio básico, além de não favorecer a remoção do corante, ocasionou a liberação de coloração do próprio bagaço de malte, gerando assim o aumento da absorbância da solução no comprimento de onda especificado.

Foi construída uma superfície de resposta, que pode ser visualizada na Figura 7, para comparar visualmente a influência do pH e agitação na bioadsorção. Quanto mais avermelhado mais favorável é o resultado, e quanto mais esverdeado menos favorável.

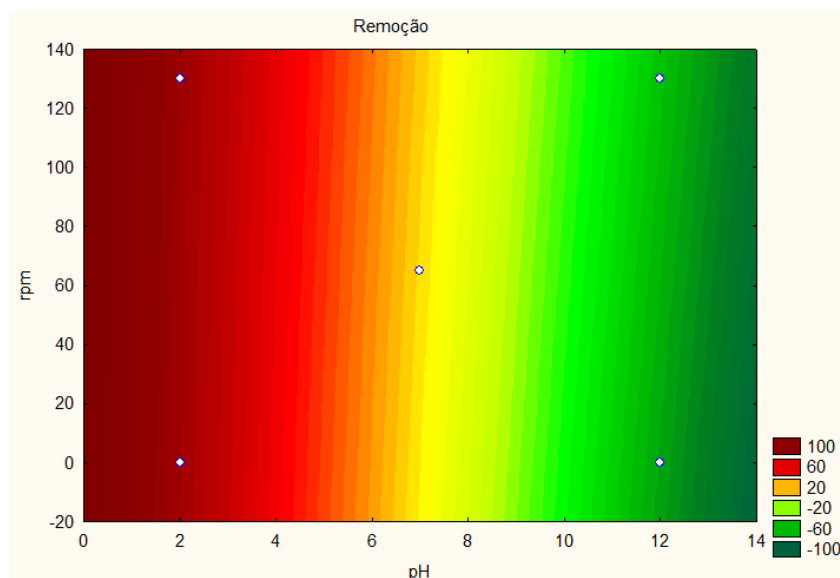


Figura 7 - Superfície de resposta da remoção de corante amarelo reativo em função de rpm e pH, num tempo fixo de 8 horas

Pela superfície de resposta concluímos que o pH influencia muito na remoção, sendo que quanto mais ácido o pH, maior é a remoção, enquanto a agitação possui pouca influência, porém, as velocidades mais elevadas de agitação proporcionaram melhores resultados.

4.5 TESTE CINÉTICO

O teste cinético foi realizado a fim de determinar o tempo de equilíbrio para o processo de bioadsorção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte. Para a realização do experimento as amostras contendo biomassa e solução sintética de corante foram submetidas às seguintes condições: pH 2, velocidade de rotação na incubadora de 130 rpm e tempo de contato das amostras em intervalos de 0 a 2880 minutos. O experimento foi realizado para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Após o período de contato, as amostras foram lidas em UV-Vis.

O percentual de remoção de corante nas diferentes temperaturas em função do tempo pode ser observado na Figura 8.

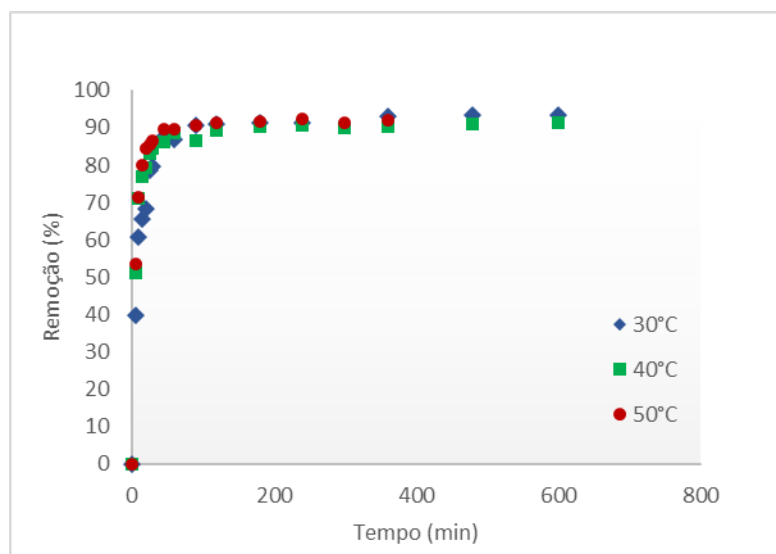


Figura 8 - Efeito do tempo de contato na bioissorção em diferentes temperaturas

A remoção em função do tempo se mostrou similar para as três temperaturas de trabalho. A partir da Figura 8 é possível perceber que nos primeiros instantes a sorção foi rápida, alcançando um percentual de 65, 76 e 80% nos primeiros 15 minutos de contato em 30, 40 e 50°C, respectivamente. Após este rápido período, o processo passou a ocorrer mais lentamente até que o equilíbrio foi alcançado em 360 minutos (6 horas) com remoção de 93, 90 e 92%.

Em seu trabalho sobre bioissorção do corante têxtil Preto Reafix Super 2R com o bagaço de malte, Rafael (2016) verificou o mesmo comportamento na cinética de adsorção. Onde, nos primeiros instantes de contato para as temperaturas de 30, 40 e 50°C a sorção foi rápida seguida de um período mais lento. O tempo de equilíbrio encontrado foi de 32 horas com um percentual de remoção de 97%.

Da mesma forma, Fontana et al. (2015) observou em seu estudo sobre remoção do corante têxtil Laranja Solimax a partir do bagaço de malte. O processo foi caracterizado por uma alta taxa de remoção nos instantes iniciais seguido por um decréscimo gradual na remoção, para as temperaturas de 20, 30 e 40°C. O equilíbrio foi alcançado após 150 minutos de contato.

De acordo com Módenes et al. (2011), a cinética de adsorção ocorre desta forma devido a relação entre a quantidade de sítios vazios na superfície do adsorvente e o tempo. Ou seja, no início da bioissorção há uma grande quantidade de sítios vazios que são preenchidos rapidamente. Com o passar do tempo, os

espaços vazios vão diminuindo gerando forças de repulsão que dificultam a ocupação de sítios vizinhos.

Como o comportamento cinético para as três temperaturas de ensaio foi similar, verifica-se que para uma possível aplicação industrial do presente estudo a condição de trabalho que pode ser utilizada é a temperatura de 30°C. Pois, a utilização de temperaturas maiores pode ser um gasto energético desnecessário uma vez que em temperaturas ambientes o processo de biossorção se mostra efetivo.

4.5.1 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos são modelos matemáticos utilizados para caracterizar a cinética de adsorção e determinação a taxa de remoção. E para determinar estes parâmetros, os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente.

Na Tabela 6 estão descritas as equações lineares para os modelos cinéticos e as respectivas formas de plotagem para obtenção dos parâmetros cinéticos.

Tabela 6 - Equações lineares dos modelos cinéticos e formas de plotagem

| Modelos | Equação linear | Plot |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Pseudo-primeira ordem | $\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$ | $\log(q_{eq} - q_t) \text{ vs. } t$ |
| Pseudo-segunda ordem | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$ | $\frac{t}{q_t} \text{ vs. } t$ |
| Elovich | $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$ | $q_t \text{ vs. } \ln(t)$ |

O ajuste dos modelos aos dados experimentais permitiu a obtenção dos gráficos apresentados nas Figuras 9, 10 e 11 para os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich, respectivamente.

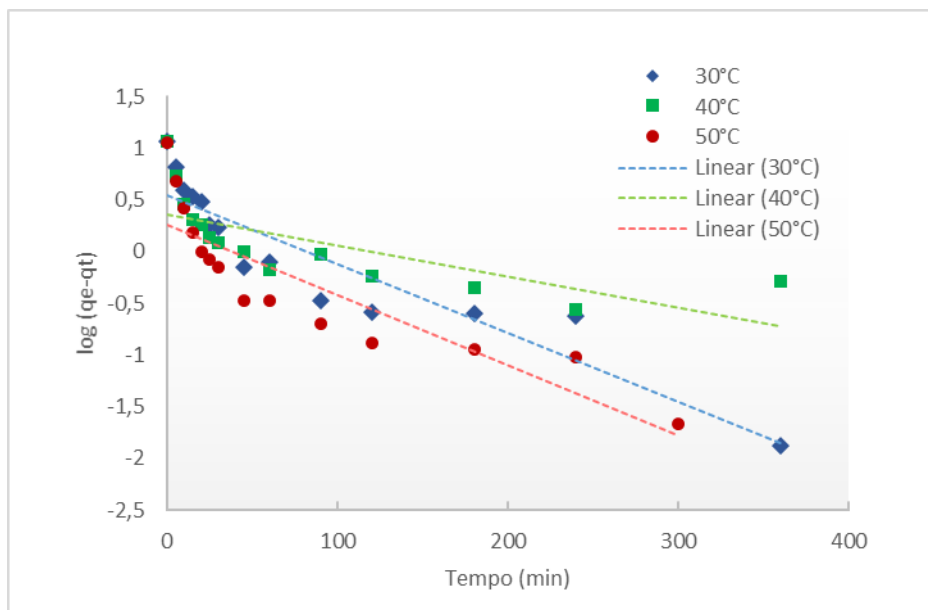


Figura 9 - Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem ajustado aos dados experimentais

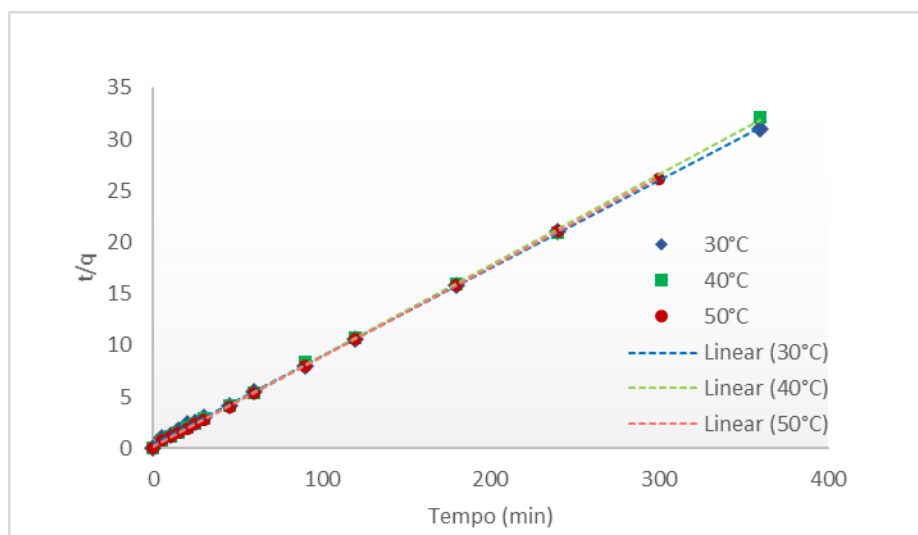


Figura 10 - Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem ajustado aos dados experimentais

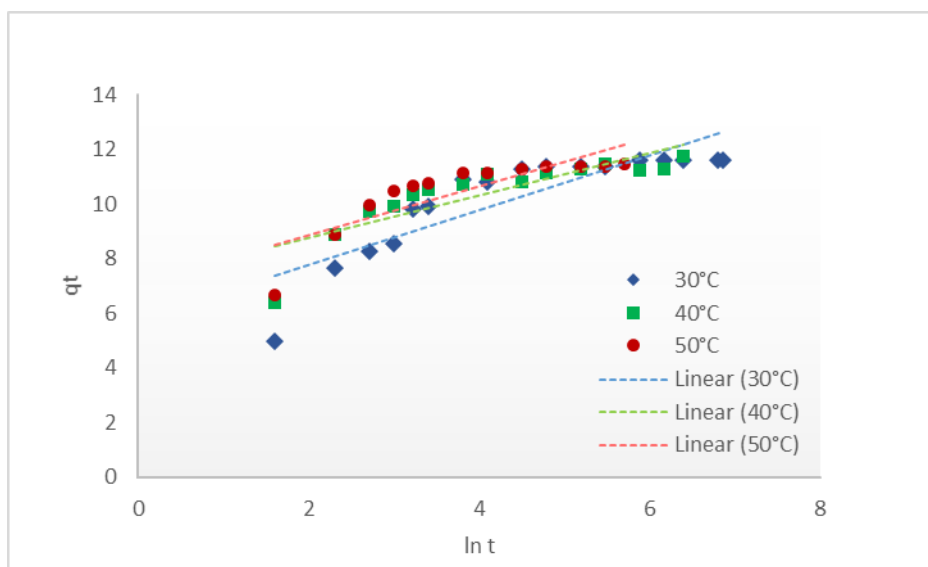


Figura 11 - Modelo cinético de Elovich ajustado aos dados experimentais

A avaliação do melhor ajuste entre os modelos cinéticos e os dados experimentais foi feita a partir da comparação entre os coeficientes de correlação (R^2) gerados. Na Tabela 7 são encontrados os valores de R^2 e os parâmetros obtidos para cada modelo cinético, assim como a quantidade experimental de poluente adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) determinada pela equação 1.

Tabela 7 - Coeficientes de correlação e parâmetros de adsorção para os modelos cinéticos.

| Modelos | Parâmetros | Temperatura (°C) | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------|-----------|-----------|
| | | 30 | 40 | 50 |
| Pseudo-primeira ordem $\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$ | q_{eq} (mg g ⁻¹) | 3,4818 | 2,2824 | 1,8463 |
| | K_1 (min ⁻¹) | 0,01543 | 0,00691 | 0,0156604 |
| | R^2 | 0,8545 | 0,5186 | 0,7689 |
| Pseudo-segunda ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$ | q_{eq} (mg g ⁻¹) | 11,7096 | 11,3895 | 11,5207 |
| | K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,01758 | 0,03631 | 0,04193 |
| | R^2 | 0,9997 | 0,9997 | 0,9999 |
| Elovich $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$ | α (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 328,4448 | 7985,5107 | 2252,2627 |
| | β (g mg ⁻¹) | 1,00261 | 1,28485 | 1,10939 |
| | R^2 | 0,7508 | 0,7119 | 0,6964 |

| | | | | |
|----------------------------|--------------------------------|---------|---------|----------|
| Dados experimentais | q_{eq} (mg g ⁻¹) | 11,1315 | 11,2874 | 11,46520 |
| t (360 min) | C_{eq} (mg L ⁻¹) | 7,8691 | 7,1626 | 5,8272 |

Conforme pode-se observar na Tabela 7, o modelo de Pseudo-segunda ordem foi o modelo de melhor ajuste, pois os coeficientes de correlação obtidos para as três temperaturas de trabalho foram bem próximos de 1 e as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio (q_e) determinadas pelo modelo estão coerentes com q_e obtidos experimentalmente.

Módenes et al. (2011) em seu estudo sobre a remoção do corante reativo 5G a partir da macrófita *Egeria densa* constatou que o modelo de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. De acordo com o autor, este modelo inclui a quimiossorção e se aplica com sucesso na adsorção de corantes têxteis.

Da mesma forma, Safa e Bhatti (2011) concluíram que o modelo de Pseudo-segunda ordem é o mais apropriado e efetivo no estudo da adsorção dos corantes laranja e vermelho direto a partir de cascas de arroz, envolvendo um processo de interação química entre as espécies de sorção.

Com isso, pode-se supor que o mecanismo que envolve a adsorção do corante amarelo reativo pelo bagaço de malte é dado pela quimiossorção. Ou seja, por um processo de adsorção química, onde são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvato e adsorvente (PIETROBELLI, 2012).

Para os modelos de Pseudo-primeira ordem e de Elovich o ajuste aos dados experimentais se mostrou inadequado, pois apresentaram coeficientes de correlação inferiores a 0,8545.

4.6 TESTE DE EQUILÍBRIO

O teste de equilíbrio foi o ensaio realizado com o objetivo de quantificar a capacidade de adsorção de corante pelo bagaço de malte, e com isso, determinar também as características do sistema nesse processo. Para tanto, os ensaios foram realizados variando a concentração do corante amarelo reativo em solução para uma quantidade fixa de bagaço de malte.

As amostras foram submetidas às seguintes condições de ensaio: pH 2, 130 rpm por um período de 360 minutos (6 horas) de contato, conforme o tempo de equilíbrio determinado no teste cinético (item 4.5).

Após o tempo de contato, as amostras foram analisadas através de leituras em UV-Vis. A Figura 12 apresenta a quantidade de corante adsorvido pela biomassa (q_e) em função da concentração de corante remanescente na solução (C_e) obtidos experimentalmente.

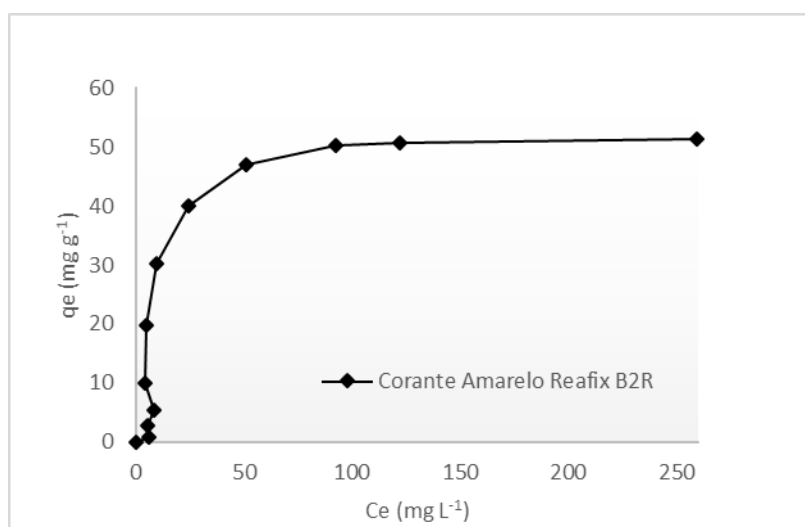


Figura 12 - Resultados experimentais da biossorção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte

A partir da Figura 12 é possível perceber que a biossorção foi efetiva mesmo nas concentrações mais baixas de corante na fase fluida, o que reflete em um comportamento fortemente favorável, conforme descrito na revisão teórica deste trabalho (item 2.7).

A forma convexa da relação entre q_e e C_e encontrada para este estudo descreve o comportamento de uma isoterma de Langmuir, conforme por ser observado por comparação com a Figura 1 (isotermas de adsorção). Para confirmar este fato foram realizados ajustes das isotermas de adsorção aos dados experimentais, o que permitiu também determinar as características associadas a biossorção do corante amarelo reativo pelo bagaço de malte.

4.6.1 Isotermas de adsorção

Para a avaliação da bioadsorção foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, as quais estão apresentadas na Tabela 8 com as respectivas formas de plotagem.

Tabela 8 - Equações lineares das isotermas de adsorção

| Isotermas | Equação linear | Plot |
|------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Langmuir | $\frac{C_e}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}b_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$ | $\frac{C_{eq}}{q_{eq}}$ vs. C_{eq} |
| Freundlich | $\ln q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e$ | $\ln q_{eq}$ vs. $\ln C_e$ |

Os parâmetros das isotermas de adsorção foram obtidos a partir dos coeficientes linear e angular dos gráficos de ajuste dos modelos aos dados experimentais. A Tabela 9 apresenta os parâmetros obtidos, assim como o coeficiente de correlação de cada ajuste.

Tabela 9 - Coeficientes de correlação e parâmetros das isotermas de adsorção

| Isotermas | Parâmetros | Coeficiente de correlação (R ²) |
|------------|---------------------------------|---------------------------------------------|
| Langmuir | q_{max} (mg g ⁻¹) | 53,7634 |
| | b_L (L mg ⁻¹) | 0,1021 |
| Freundlich | n_F | 4,2827 |
| | K_F | 16,60 |

De fato, o modelo de Langmuir é a isoterma que melhor representa a bioadsorção do corante amarelo reativo pelo bagaço de malte, pois, o ajuste aos dados experimentais apresentou um coeficiente de correlação de 0,9981. Enquanto que o ajuste à isoterma de Freundlich se mostrou inadequado, pois, o coeficiente de correlação foi de 0,8582.

De acordo com o que cita Pietrobelli (2012), os sistemas representados pela isoterma de Langmuir se caracterizam por formar um sistema ideal com um equilíbrio químico reversível. O modelo descreve também que as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada e superfície homogênea no bioadsorvente. Somente uma molécula de adsorvato pode

ser acomodada em cada sítio e a energia de interação entre as moléculas adsorvidas é desprezível.

A partir do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados experimentais deste trabalho, verifica-se que a capacidade máxima de sorção de corante pelo bagaço de malte (q_{\max}) foi de 53,76 mg g⁻¹. Módenes et al. (2011) explica que o parâmetro q_{\max} representa o número total de sítios disponíveis no material bioissorvente, ou seja, indica a completa saturação da superfície da biomassa para uma cobertura do tipo monocamada.

Diversos pesquisadores também identificaram a isoterma de Langmuir como o melhor ajuste para representar a remoção de corantes têxteis por meio de materiais alternativos. A Tabela 10 apresenta os valores de q_{\max} para alguns processos de bioissorção.

Tabela 10 - Capacidade máxima de adsorção de corantes por diferentes tipos de bioissorventes

| Adsorvato | Bioissorvente | q_{\max} (mg g ⁻¹) | Referência |
|-----------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Azul reativo BF-R | Bagaço de caju | 95,05 | Paiva et al., 2014 |
| Preto Reafix Super 2R | Bagaço de malte | 40,16 | Rafael, 2016 |
| Azul reativo 5G | Macrófita <i>Egéria densa</i> | 29,83 | Módenes et al., 2010 |
| Azul reativo 5G | Bagaço de laranja | 25,98 | Fiorentin et al., 2010 |
| Laranja Solimax TGL | Bagaço de malte | 23,2 | Fontana et al., 2015 |
| Vermelho reativo 4B | <i>Salvinia sp.</i> pré-tratada | 5,078 | Cunha, 2014 |
| Vermelho reativo 5G | Bagaço de cana-de-açúcar | 2,89 | Orsoletta, 2013 |
| Amarelo Reafix B2R | Bagaço de malte | 53,76 | Presente estudo |

Em comparação com os resultados encontrados pelos autores citados na Tabela 10, verifica-se que o presente estudo apresentou uma boa capacidade máxima de adsorção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte (53,76 mg g⁻¹).

Assim como a capacidade máxima de adsorção, o parâmetro b_L também pode ser obtido a partir do ajuste da isoterma de Langmuir. Este parâmetro

representa a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e é chamada de constante de adsorção de Langmuir.

Rafael (2016) em seu trabalho cita que para valores elevados de b_L pode-se afirmar que há uma boa afinidade entre a biomassa e o adsorvato. O autor determinou um b_L de $0,13 \text{ L mg}^{-1}$ para a bioadsorção do corante Preto Reafix B2R pelo bagaço de malte, o que segundo a literatura é considerado um valor elevado e que aponta uma boa afinidade entre o bagaço de malte e o corante.

Com isso, o valor de b_L obtido para o presente trabalho foi de $0,10 \text{ L mg}^{-1}$ e que pode ser considerado também como uma boa representação para afinidade entre o bagaço de malte na bioadsorção do Amarelo Reafix B2R. Autores como Módenes et al. (2011) e Fiorentin et al. (2010), encontraram valores de $0,12$ e $0,09 \text{ L mg}^{-1}$ para as constantes de Langmuir em seus estudos de bioadsorção.

4.7 ESTUDO TERMODINÂMICO

A avaliação cinética da bioadsorção em diferentes temperaturas permite obter parâmetros termodinâmicos tais como: energia livre de Gibbs, entalpia e entropia associados aos processos de sorção.

Estes parâmetros foram determinados a partir da aplicação das equações 9, 10 e 11, descritas na Tabela 11, aos dados obtidos no teste cinético para as temperaturas de 30, 40 e 50°C.

Tabela 11 - Relações utilizadas para a determinação dos parâmetros termodinâmicos associados à bioadsorção

| Equação | Relação | Número | Plot |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------|
| Equação linearizada de van't Hoff | $\ln k_d = \frac{-\Delta H^\circ_{ads}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R}$ | (9) | |
| Constante de equilíbrio de adsorção | $k_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}}$ | (10) | $\ln k_d \text{ vs. } \frac{1}{T}$ |
| Relação termodinâmica | $\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln k_d$ | (11) | |

Os parâmetros calculados podem ser observados na Tabela 12. Para a determinação das constantes de equilíbrio para cada temperatura de trabalho (k_d) foram utilizados os valores de q_{eq} e C_{eq} descritos na Tabela X.

Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos da bioissorção corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte

| Temperatura (°C) | Temperatura (K) | K_d (L g ⁻¹) | ΔG° (KJ/mol) | ΔH° (KJ/mol) | ΔS° (KJ/mol K) |
|------------------|-----------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 30 | 303,15 | 1,41 | -874,15 | | |
| 40 | 313,15 | 1,58 | -1184,12 | 13,3822 | 0,0468 |
| 50 | 323,15 | 1,97 | -1818,27 | | |

De acordo com Alves (2013), valores negativos para a energia livre de Gibbs (ΔG°) indicam que o processo de bioissorção ocorre de forma espontânea e favorável. Quanto mais negativo ΔG° for, mais favorável o processo se mostra. Já os valores positivos para a entalpia (ΔH°) indicam uma adsorção endotérmica. E por fim, os valores positivos para a entropia (ΔS°) indicam um aumento na desordem da interface sólido/líquido durante a bioissorção.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 12, pode-se perceber que a bioissorção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte ocorre de forma espontânea e favorável, pois os valores obtidos para a energia livre de Gibbs foram de -874,15 a -1818,27 KJ/mol. Isso indica que a bioissorção não necessita de nenhuma fonte de energia externa para ocorrer (PAIVA et al., 2014).

O resultado positivo para entalpia indica que a remoção do corante amarelo reativo ocorreu por um processo endotérmico, com um ΔH° de 13,38 KJ/mol. Com isso, o fator temperatura exerce forte influência sobre o processo, de forma que a medida que for elevada a bioissorção é mais efetiva.

E por fim, o valor positivo para a entropia indica uma alteração da estrutura do bioissorvente durante o processo de sorção. Isso quer dizer que o processo tende a uma maior desorganização devido ao aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução (ALVES, 2013).

O mesmo comportamento foi observado por pesquisadores que trabalharam com a remoção de corantes têxteis a partir do bagaço de malte (RAFAEL, 2016; FONTANA et al., 2015) e partir de outros tipos de biomassa (PAIVA et al., 2014; ALVES, 2013).

Os resultados obtidos na cinética de adsorção para as diferentes temperaturas de trabalho permitem determinar também os parâmetros da equação de Arrhenius, apresentada na Tabela 13. As constantes de velocidade (k) utilizadas para o cálculo foram obtidas a partir do ajuste do modelo cinético de Pseudo-segunda ordem aos dados experimentais (Tabela 7)

Tabela 13 – Constantes cinéticas de adsorção para equação de Arrhenius

| Equação de Arrhenius | k | | | Plot |
|------------------------------------|---------|---------|---------|-----------------------------------|
| | 30°C | 40°C | 50°C | |
| $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$ | 0,01758 | 0,03631 | 0,04193 | $\ln(k) \text{ vs. } \frac{1}{T}$ |

A partir do coeficiente linear e angular da reta de $\ln(k)$ versus $1/T$, foi possível determinar a constante de Arrhenius (A) e a energia de ativação (E_a), conforme pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros da equação de Arrhenius

| $A/10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | E_a (KJ mol ⁻¹) |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|
| 23,61 | 35,64 |

De acordo com o que Fontana et al. (2016) descreve, a energia de ativação é um parâmetro que fornece uma estimativa da barreira energética que o adsorvato tem que superar antes do processo de sorção. Pois, trata-se da energia mínima necessária para que uma reação ocorra.

A energia de ativação pode indicar também a natureza da biossorção, podendo ser de natureza física ou química. Para o primeiro caso, os valores para E_a são menores que 4,2 KJ mol⁻¹ e caracterizam um processo de sorção com forças mais fracas. Já para processos envolvendo sorção química, a interação entre as espécies é de caráter mais forte com valores de E_a superiores a 4,2 KJ mol⁻¹. Como a energia de ativação encontrada para o presente estudo foi de 35,64 KJ mol⁻¹, a biossorção do corante amarelo reativo pelo bagaço de malte caracteriza um processo de natureza química.

4.8 TESTE DE INTERFERÊNCIA NA REMOÇÃO

Em processos industriais, o efluente têxtil pode contar uma variedade de outros compostos que apresentam um potencial de interferência nos processos de tratamento por bioadsorção. Com isso, o objetivo do presente teste foi avaliar a interferência causada pela presença do corante Violeta Solimax 4BLE e de dos sais NaCl, KCl e NaNO₃ na bioadsorção do Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte.

4.8.1 Interferência por outro corante

As análises foram avaliadas a partir da varredura em espectrofotômetro UV-Vis das amostras antes e após a bioadsorção pelo bagaço de malte. As Figuras 13 (A) e 13 (B) apresentam os espectros das amostras que continham somente a presença de um dos corantes.

Em sequência, a Figura 14 apresenta os espectros das amostras contendo a mistura dos corantes em diferentes proporções: 50%, 80/20% e 20/80% (Amarelo Reafix B2R/ Violeta Solimax 4BLE). Para todos os casos a concentração final de corante em solução foi de 75 mg L⁻¹.

Os ensaios de sorção foram realizados a 30°C, pH 2, 130 rpm e tempo de contato de 1 hora.

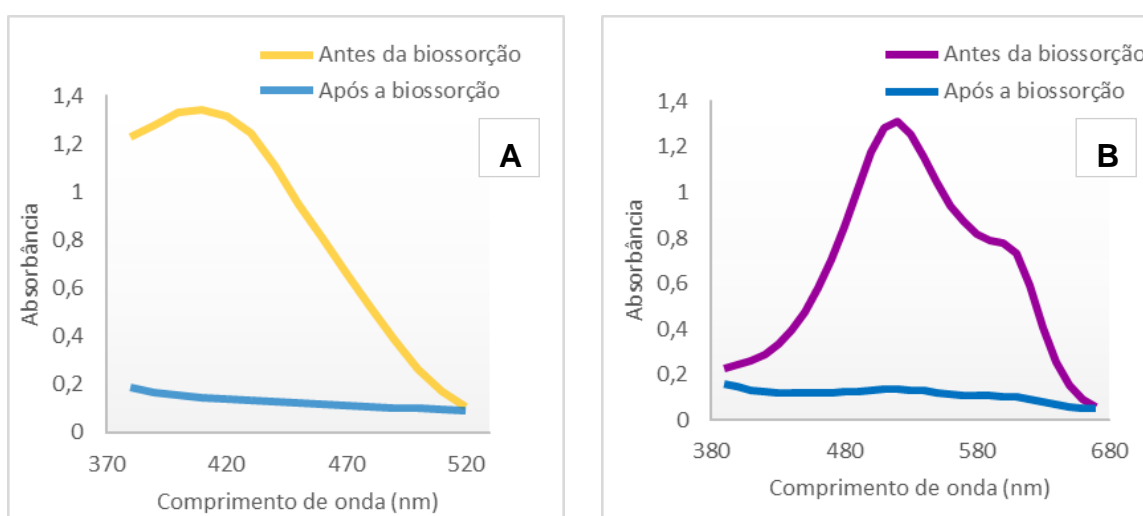


Figura 13 - Espectros das soluções de corante Amarelo Reafix B2R (A) e Violeta Solimax 4BLE (B), ambos a 75 mg L⁻¹, antes e após a bioadsorção pelo bagaço de malte

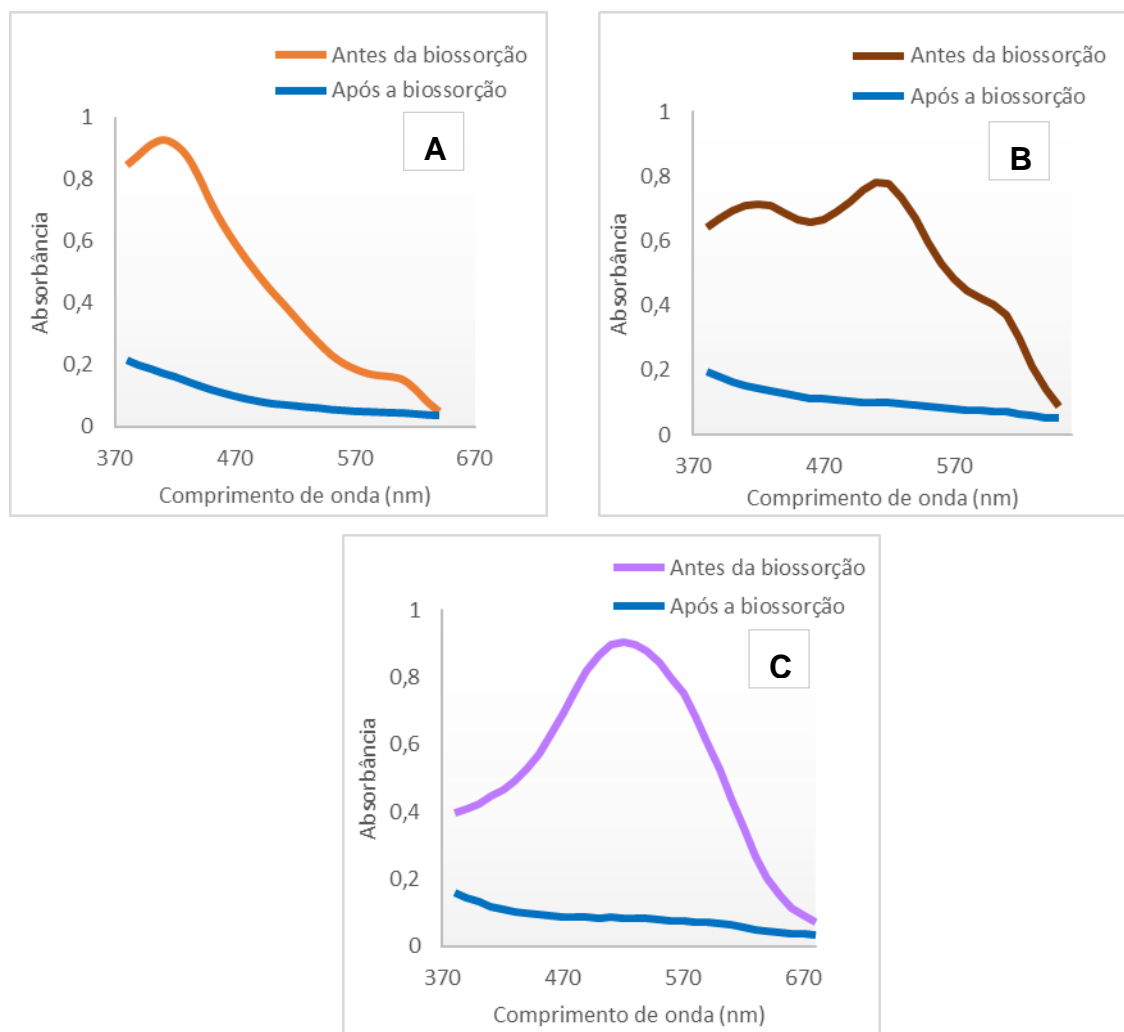


Figura 14 - Espectros das soluções de corante antes e após a bioissorção nas seguintes proporções: 80% amarelo/ 20% violeta (A); 50% amarelo/ 50% violeta (B); 20% amarelo/ 80% violeta (C), para a concentração final de 75 mg L⁻¹ de corantes

Como pode ser observado nas Figuras 13 e 14, para todos os casos, foram obtidos valores elevados de absorbância antes da bioissorção devido a concentração de corante nas amostras. No entanto, após a bioissorção verifica-se também que, para todos os casos, foram obtidos baixos valores de absorbância em decorrência da remoção completa de ambos os corantes em mistura. Este fato indica que o bagaço de malte apresenta grande potencial na bioissorção de corantes têxteis até a concentração de 75 mg L⁻¹.

A Tabela 15 apresenta o percentual de remoção dos corantes amarelo e violeta sozinhos e combinados em diferentes proporções. Os percentuais foram obtidos a partir da integral da área abaixo dos espectros das leituras em UV-Vis, calculadas a partir do Origin 6.0 (*software matemático*).

Tabela 15 - Percentual de remoção dos corantes amarelo e violeta sozinhos e combinados em diferentes proporções.

| Proporção | Remoção (%) | Figura |
|-------------------------------|--------------------|---------------|
| Amarelo 75 mg L ⁻¹ | 85,18 | 13 (A) |
| Violeta 75 mg L ⁻¹ | 83,37 | 13 (B) |
| 80% amarelo/ 20% violeta | 80,03 | 14 (A) |
| 50% amarelo/ 50% violeta | 82,14 | 14 (B) |
| 20% amarelo/ 80% violeta | 85,53 | 14 (C) |

A partir dos resultados verifica-se que de fato a mistura dos corantes não exerceu interferência na bioadsorção. Pois, os percentuais de remoção variaram somente de 80,03 a 85,18% entre as amostras contendo somente uma espécie de corante e as amostras contendo os corantes em diferentes proporções.

4.8.2 Efeito da força iônica

Nos efluentes têxteis além da presença de outros corantes, há também a presença de vários tipos de compostos suspensos ou dissolvidos que podem interferir na bioadsorção. Desta forma, o teste de força iônica foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da concentração dos sais NaCl, KCl e NaNO₃ no processo de bioadsorção do corante Amarelo Reafix B2R pelo bagaço de malte.

A Figura 15 apresenta o efeito da concentração dos sais nas soluções sobre a remoção do corante, em ensaios de adsorção realizados a 30°C, pH 2, 130 rpm e tempo de contato de 1 hora.

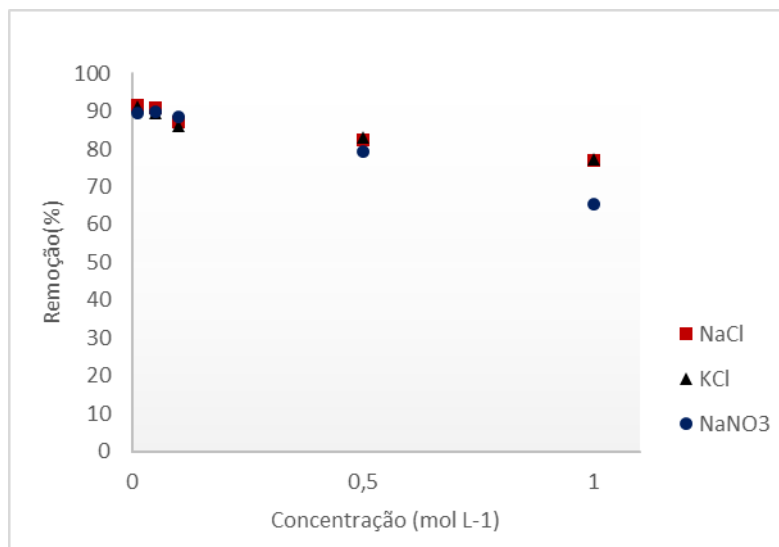


Figura 15 - Efeito da concentração dos sais de NaCl, KCl e NaNO₃ na remoção do corante Amarelo Reafix B2R

Variando a concentração de 0,01 a 1 mol L⁻¹ verifica-se o mesmo comportamento para todos os sais. Ou seja, a elevação da concentração dos sais em solução causou um decréscimo no percentual de remoção do corante pelo bagaço de malte.

De acordo com AL-DEGS et al. (2007), quando as forças eletrostáticas entre o adsorvato e bioissorvente são atrativas, um aumento na força iônica ocasiona a diminuição da capacidade de adsorção. De forma inversa, se a interação entre o bioissorvente e o adsorvato for repulsiva, o aumento na força iônica acaba favorecendo a adsorção. A partir disto, pode-se supor que a interação entre o bagaço de malte e o corante Amarelo Reafix B2R é de natureza atrativa, pois, houve um decréscimo na remoção com o aumento da concentração de sais.

Conforme citado no item 4.2.3 deste trabalho (influência do pH na remoção), a bioissorção mais efetiva em pH 2 é justificada devido a interação eletrostática entre o corante amarelo reativo e o bagaço de malte. Pois, os corantes reativos possuem caráter aniônico devido a presença do grupo sulfonato (-SO₃⁻) em sua estrutura, com isso, interagem de forma eletrostática com a superfície da biomassa, carregada positivamente devido o pH ácido.

Contudo, o aumento da força iônica no meio gera uma competição entre as espécies em solução. Então, pode-se supor que a adição de espécies catiônicas em solução, como o Na⁺ e K⁺ utilizadas no presente estudo, podem impedir a adsorção

do corante à superfície do biossorvente devido a interação com o grupo aniônico da molécula de corante.

A Tabela 16 apresenta o percentual de remoção do corante em função das concentrações dos sais NaCl, KCl e NaNO₃.

Tabela 16 - Porcentual de remoção do corante Amarelo Reafix B2R em soluções com diferentes concentrações de sal

| Concentração (mol L ⁻¹) | Remoção (%) | | |
|-------------------------------------|-------------|-------|-------------------|
| | NaCl | KCl | NaNO ₃ |
| 0 | 91,69 | 91,69 | 91,69 |
| 0,01 | 91,44 | 91,37 | 89,61 |
| 0,05 | 90,82 | 89,49 | 90,00 |
| 0,1 | 87,07 | 86,24 | 88,57 |
| 0,5 | 82,23 | 82,95 | 79,44 |
| 1 | 77,10 | 77,46 | 65,49 |

Ao se analisar os resultados é possível perceber que para o caso do nitrato de sódio o decréscimo no percentual de remoção foi mais significativo, quando comparado com os outros sais. Como trata-se das mesmas espécies catiônicas envolvidas, este fato pode ser atribuído às espécies aniônicas (Cl⁻ e NO₃⁻). As quais podem estar competindo com o grupo aniônico da estrutura do corante durante a biossorção. Ou seja, em concentrações mais elevadas do sal, a espécie NO₃⁻ pode ocupar os sítios da superfície do biossorvente antes da adsorção do corante.

Entretanto, a interferência causada pelas espécies iônicas não se mostra significativa para as menores concentrações de sais. Até a concentração de 0,05 mol L⁻¹ verifica-se que a remoção teve uma redução de apenas 0,87, 2,20 e 1,69% para o caso da adição de NaCl, KCl e NaNO₃ respectivamente. Para concentrações mais elevadas verifica-se que ocorre certa interferência na remoção onde a redução do percentual de remoção foi de 14,60, 14,23 e 26,20%.

Outros pesquisadores também verificaram a influência da força iônica em processos de biossorção. Fontana et al. (2015) concluiu que o efeito da concentração de KCl na remoção do corante Laranja Solimax TGL pelo bagaço de malte não é significativo até a concentração de 0,5 mol L⁻¹. Em seus estudos, determinou uma redução na porcentagem de remoção de apenas 6,6%.

Maurya et al. (2006) em seu estudo sobre a biossorção dos corantes Azul de Metileno e Rodamina B a partir da biomassa de cogumelo, constatou que a adição de cloretos de sódio, magnésio e de cálcio até a concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ conferiu relativa interferência sobre a biossorção. Fato que justificou devido, entre outros fatores, a competição entre os cátions da solução com as moléculas de corante com carga positiva para os mesmos locais de ligação na superfície do biossorvente.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o potencial do bagaço de malte na biossorção do corante Amarelo Reafix B2R.

A partir da realização dos testes preliminares verificou-se que o pH não ofereceu influência para a banda de adsorção do corante amarelo reativo. Com isso, foi possível utilizar o mesmo comprimento de onda para a avaliação da biossorção, em leituras UV-Vis, para todas as faixas de pH analisadas.

Verificou-se também que a remoção do corante não foi influenciada significativamente pela granulometria. A remoção obtida a partir das partículas maiores (78,41%) foi menor que a remoção obtida pela mistura granulométrica (85%). Com isso, os experimentos foram realizados com a mistura de partículas de bagaço de malte. Uma vez que a eliminação da etapa de peneiramento tornou-se uma vantagem operacional.

O teste de influência do pH na remoção evidenciou que a biossorção é mais efetiva em meio ácido, onde a remoção foi de 85% em pH 2. Em meio básico verificou-se percentuais baixos e até mesmo nulos para a remoção. Este comportamento é explicado pela interação eletrostática entre as espécies de adsorção, o que confirma a natureza aniônica do corante Amarelo Reafix B2R.

A interação entre os fatores pH e velocidade de agitação na biossorção foi avaliada a partir do planejamento experimental 2². Os resultados evidenciaram que a biossorção foi mais efetiva, de fato, em pH 2, com amostras submetidas a uma velocidade de rotação de 130 rpm. Desta forma, estes valores foram adotados como condições operacionais para os experimentos.

O tempo de equilíbrio do sistema foi atingido após 360 minutos (6 horas) de contato entre adsorvato e biossorvente. Até este instante, o percentual de remoção alcançado foi de 93, 90 e 92% para as temperaturas de 30, 40 e 50°C. O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois, apresentou o coeficiente de correlação bem próximo de 1 para todas as temperaturas de trabalho. Além disso, os parâmetros cinéticos de equilíbrio se mostraram coerentes com os dados experimentais.

A isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio. Com isso, foi possível quantificar a capacidade máxima de adsorção em 53,76 mg g⁻¹ e também uma constante de Langmuir de 0,13 L mg⁻¹. Estes parâmetros mostram que o bagaço de malte apresenta boa capacidade de remoção e elevada afinidade pelo corante Amarelo Reafix B2R.

Os parâmetros termodinâmicos e a energia de ativação indicaram um processo espontâneo, favorável, endotérmico e com aumento da desordem ao longo da biossorção, na interface sólido/líquido.

A interferência exercida pelo corante Violeta Solimax 4BLE em diferentes proporções não se mostrou significativa, da mesma forma que o efeito da força iônica em decorrência da adição de íons não influenciou significativamente a biossorção. Este fato indica que o bagaço de malte apresenta bom desempenho face a presença de outros componentes em solução.

Por fim, a partir dos resultados obtidos no presente estudo, pode-se afirmar que o bagaço de malte apresenta grande potencial no tratamento de efluentes contendo Amarelo Reafix B2R, quando submetido a condições favoráveis.

5.2 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

Baseado nos resultados obtidos, sugere-se:

- Avaliar o potencial do bagaço de malte no tratamento de efluentes industriais;
- Avaliar o processo de dessorção do corante Amarelo Reafix B2R do bagaço de malte;
- Caracterizar a biomassa após a biossorção do corante;
- Aplicar a técnica de biossorção em um sistema contínuo;
- Avaliar o bagaço de malte na biossorção de metais pesados.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. **Usos de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos**. Disponível em: <<http://abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>. Acesso em: 02 nov. 2015.

ABIT. **Quem Somos**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/Abit.aspx#4>>. Acesso em: 22 nov. 2015.

ABIT. **Relatório de Atividades Abit 2014**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/informativos/relatorio_atividades/2014/abit_digital-final.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2015.

AKAR, Sibel Tunali et al. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. **Desalination**, [s.l.], v. 249, n. 2, p.757-761, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.09.012>.

AL-DEGS, y et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, [s.l.], v. 77, n. 1, p.16-23, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001>.

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. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 1-0, jun. 1998.

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.

BALDISSARELLI, Vanessa Zanon. **Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 sobre Carvão Ativado: Caracterização do Adsorvente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, 2006.

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

CASTRO, B.; CONTI, S. M.; OSHIRO, M. T.; SAKATA, S. K. Remoção do Corante Têxtil Violeta Reativo 5 Utilizando Bagaço de Cana-de-Açúcar nas Formas Bruta e Ativada. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá, 2014. Disponível em: <http://www2.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0056-1.PDF>. Acesso em: 29 nov. 2015.

CERVESIA. **Dados estatísticos**. Disponível em: <<http://www.cervesia.com.br/dados-estatisticos.html>>. Acesso em: 29 nov. 2015.

CETESB. **Cervejas e Refrigerantes**. Série P + L. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo, 2005.

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.

CRINI, Grégorio. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. **Dyes and Pigments**, [s.l.], v. 77, n. 2, p.415-426, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.07.001>.

DANESHVAR, Ehsan et al. A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – Effect of pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 307, p.435-446, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.093>.

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.

FISPQ. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos: Amarelo Reafix B2R**, n. 0222/08, AGS, out. 2008. Disponível em: <<http://www.agsquimica.com.br/fispq/FISPQ%20-%20AMARELO%20REAFIX%20B2R.pdf>>. Acesso em: 29 nov. 2015.

FIORENTIN, Leila D. et al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 163, n. 1-2, p.68-77, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.043>.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 853 p.

FONTANA, Klaiani B. et al. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329-336, fev. 2016. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.012. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0147651315401561?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 24 nov. 2015.

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>.

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.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, Araraquara (SP), v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUERRERO-CORONILLA, Imelda; MORALES-BARRERA, Liliana; CRISTIANI-URBINA, Eliseo. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 152, p.99-108, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.026>.

GUSMÃO, Lucas Luiz. **Tratamento de efluentes na indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o compósito magnético Quitosana-TiO₂-Óxido de ferro**. 2014. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

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.

KLAGENBOECH, R., SILVA, G.M.C. Influência da velocidade cinética de secagem e nas características nutricionais da mistura de bagaço de malte e levedura (*Saccharomyces cerevisiae*). In: **XVII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E**

TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ,
17., 2012, Paraná. 2012.

KIMURA, Irene Yukiko; FÁVERE, Valfredo Tadeu de; LARANJEIRA, Mauro César Marghetti; JOSUÉ, Atche; NASCIMENTO, Amauri do. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1161-1166, nov. 2000.

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.

LEÃO, M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas.** 1. ed. Belo Horizonte: Editora Segrac, 2002.

LOPES, C. R.; QUEIROZ, A. M.; SILVA, K. C. da; MENDES, E. C. S.; SILVÉRIO, B. C.; FERREIRA, M. M. P. Estudo Cinético de Desidratação e Caracterização do Bagaço de Malte Resíduo da Indústria. **Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.** Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 3, p. 2697-2702. São Paulo, 2015.

MAURYA, Nityanand Singh et al. Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 97, n. 3, p.512-521, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.045>.

MCCABE, W. I.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 6. ed. Mcgraw-hill, 2001. 1114 p.

MELLO, L. R. P. F.; VERGÍLIO, R. M.; MALI, S. Caracterização Química e Funcional do Resíduo Fibroso da Indústria Cervejeira. **Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia.** BBR – Biochemistry and Biotechnology Reports, v. 2, n. 3, p. 191-194. Londrina, 2013.

OLIVEIRA, Clélia Aparecida da Silva. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV.** 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2013.

OLIVEIRA, Silvia Priscila de. **Remoção do corante azul reativo 5g utilizando o adsorvente comercial dowex™ optipore™ sd-2.** 2013. 77 f. Dissertação

(Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

ORSOLETTA, Gabriel Dall. **Adsorção de Corante Têxtil Vermelho Reativo 5G Utilizando Bagaço de Cana-De-Açúcar como Bioissorvente**. 2013. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Curso de Bacharelado em Química, Coordenação de Química, Ufpr, Pato Branco, 2013.

PAIVA, L. A. et al. Estudo do Aproveitamento do Bagaço de Caju Residual da Produção de Xilitol como Adsorvente do corante Reativo Azul BF-R. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Proceedings....** Florianópolis: Blucher, 2014. p. 1 - 8.

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.

PRODANOV, Cleber Cristiano; FREITAS, Ernani Cesar de. **Metodologia do Trabalho Científico: Métodos e Técnicas da Pesquisa e do Trabalho Acadêmico**. 2. ed. Nova Hamburgo: Universidade Feevale, 2013. 277 p.

RAFAEL, Helder Martins. **BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO REAFIX SUPER 2R COM BAGAÇO DE MALTE**. 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2016.

RODRÍGUEZ, Araceli et al. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 172, n. 2-3, p.1311-1320, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.138>.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casa de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente**. 2008. 68 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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>.

SANTOS, Simone. **Impacto Ambiental Causado pela Indústria Têxtil**. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP1997_T6410.PDF>. Acesso em: 22 nov. 2015.

SEBRAE. **Potencial de Consumo de Cervejas no Brasil**. Resposta Técnica. 6 p. 2014. Disponível em: <http://sustentabilidade.sebrae.com.br/Sebrae/Sebrae%202014/Estudos%20e%20Pesquisas/2014_07_08_RT_Agroneg%C3%B3cio_Potencial_de_consumo_de_cervejas_no_Brasil.pdf>. Acesso em: 29 nov. 2015.

SILVA, E. L. da; MENEZES, E. M. **Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação**, UFSC, 4. ed. Ver. Atual. Florianópolis, 2005.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

TWARDOKUS, Rolf Guenter. **Reuso de Água no Processo de Tingimento da Indústria Têxtil**. 2004. 136 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004.