

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ISAURA MARIA TIZZIANI

**AVALIAÇÃO DA SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE PARA APLICAÇÃO
COMO BIOSORVENTE**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

ISAURA MARIA TIZZIANI

**AVALIAÇÃO DA SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE PARA APLICAÇÃO COMO
BIOSSORVENTE**

**EVALUATION OF MALT BAGASS DRYING FOR APPLICATION AS A
BIOSORBENT**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Fernanda Batista de Souza.

Coorientador(a): Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin.

FRANCISCO BELTRÃO

2021

ISAURA MARIA TIZZIANI

**AVALIAÇÃO DA SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE PARA APLICAÇÃO COMO
BIOSSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado ao curso de Engenharia Química, do Departamento Acadêmico de Engenharias – DAENG – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin

Data de aprovação: 23/agosto/2021

Fernanda Batista de Souza
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Douglas Junior Nicolin
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Camila Nicola Boeri Di Domenico
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2021

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar em todos os momentos dessa jornada, me possibilitando alcançar mais um grau de conhecimento na caminhada da vida.

Aos meus pais, Miguel e Tânia, pelo total suporte, incentivo, compreensão e, diante das minhas limitações e angústias, amor incondicional, além dos valores que levarei por toda a vida.

Aos meus irmãos, Felipe e Tarciso, por, como precursores, me fazerem seguir no caminho do conhecimento e serem meus exemplos de humildade e caráter.

Às minhas cunhadas e meus sobrinhos, Álvaro, Bento e Maria Gabriela, pela injeção de ânimo a cada visita durante esse ciclo.

Aos meus amigos, por se fazerem família enquanto estávamos distantes das nossas, dando amparo nos momentos difíceis e alegria nos momentos de descontração.

Aos queridos Giovani e Rosângela, pelas caronas cedidas até a UTFPR, muitas vezes deixando seus afazeres para me auxiliarem.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza pela excelente orientação, todo o apoio e conhecimento necessários para a construção dessa dissertação.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin pelas contribuições e sugestões inerentes a este trabalho.

À microcervejaria Schaf Bier por ceder o bagaço de malte utilizado nesse estudo.

À Central Analítica Multiusuário da UTFPR – Campo Mourão (CAMulti – CM) pelas análises FTIR bem como o Edital 15/2019 – PROPPG – Bolsa-Técnico Fundação Araucária.

À Central de Análises da UTFPR – Pato Branco pelas análises MEV.

À UTFPR – Francisco Beltrão e seus servidores, pela disponibilidade de espaço e pelos anos de aprendizado frequentando o *campus*.

Por fim, à todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão dessa etapa.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar).

RESUMO

TIZZIANI, Isaura Maria. Avaliação da secagem do bagaço de malte para aplicação como bioissorvente. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, PR. 2021.

O Brasil se destaca como produtor agrícola na atualidade, tendo sua produção agroindustrial aumentado nos últimos anos. Como consequência da elevada produção, os resíduos produzidos aumentaram na mesma proporção. Dessa forma, pesquisas visando o uso racional desses resíduos, aliado à economia, têm incluído o uso de operações unitárias de transformação de materiais e, dentre elas, pode-se destacar a secagem. Essa técnica possibilita que o produto seja aproveitado mantendo-o protegido da degradação enzimática. Diante da preocupação crescente com o meio ambiente e sendo o setor têxtil responsável por uma grande parcela de geração de efluentes contendo corantes, faz-se necessário o uso de métodos para tratamento dos efluentes oriundos dessas indústrias. Dentre os métodos utilizados para remoção de corantes, destaca-se a adsorção. No entanto, em escala industrial, são requeridas grandes quantidades de material adsorvente e, por isso, estuda-se a aplicação de adsorventes alternativos, que trazem maior viabilidade econômica ao processo. Nesse sentido, os bioissorventes vêm se destacando por possuírem baixo valor agregado, uma vez que muitas vezes são oriundos de outros processos industriais. Com base nisso, o presente trabalho visou investigar qual método de secagem potencializa a aplicação do bagaço de malte como bioissorvente alternativo para remoção do corante Neolan Preto WA. Para tanto, primeiramente, realizaram-se dois métodos de secagem: por estufa e por micro-ondas. Foram definidas, então, as temperaturas de secagem como sendo 50 °C, 80 °C e 110 °C e as potências de 320W, 800W e 1600W. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos semi-empíricos de cinética de secagem, constatando-se que o de Page foi o que melhor descreveu os dados experimentais. Após secas, as amostras foram trituradas e peneiradas com granulometria de 48-60 mesh para que pudessem ser realizados os testes cinético e de equilíbrio. No teste cinético, foi possível concluir que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados, apresentando R^2 acima de 0,9 para todas as condições de secagem testadas. Já o teste de equilíbrio ocorreu por meio do ajuste dos dados experimentais às isotermas e o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção entre 38,78 e 68,24 mg/g para as seis amostras de bagaço de malte. Além disso, o teste de ponto de carga zero demonstrou que o tipo de secagem influencia na carga superficial do sólido, sendo 6,0 para a amostra seca em estufa e 7,0 para aquela que foi seca em micro-ondas. Os dados foram analisados através dos softwares Excel e SciDAVis.

Palavras-chave: secagem. bagaço de malte. bioissorção. corante.

ABSTRACT

TIZZIANI, Isaura Maria. Evaluation of drying of malt bagasse for application as a biosorbent. Completion of course work (Bachelor's of Science Degree in Chemical Engineering), Technological Federal University of Parana. Francisco Beltrão, PR. 2021.

Brazil stands out as an agricultural producer today, having its agroindustrial production increased in recent years. As a result of the high production, the waste produced increased in the same proportion. In this way, research aiming at the rational use of these residues, together with the economy, have included the use of unit operations for material transformation and, among them, drying can be highlighted. This technique allows the product to be used, keeping it protected from enzymatic degradation. Given the increasing concern with the environment and the textile sector being responsible for a large portion of the generation of effluents containing dyes, it is necessary to use methods to treat effluents from these industries. Among the methods used for dye removal, adsorption stands out. However, on an industrial scale, large amounts of adsorbent material are required and, therefore, the application of alternative adsorbents, which bring greater economic viability to the process, is being studied. In this sense, biosorbents have stood out for having low added value, as they often come from other industrial processes. Based on this, the present paper aimed to investigate which drying method enhances the application of malt bagasse as an alternative biosorbent for the removal of the Neolan Black WA dye. For that, first, two drying methods were carried out: by oven and by microwave. Then, the drying temperatures were defined as being 50 °C, 80 °C and 110 °C and the microwave powers of 320W, 800W and 1600W. The experimental data were fitted to empirical models of drying kinetics, noting that Page was the one that best expressed the results. After drying, the samples were crushed and sieved with a granulometry of 48-60 mesh so that the kinetic and equilibrium tests could be carried out. In the kinetic test, it was possible to conclude that the pseudo-second order model was the one that best fitted the data, presenting R^2 above 0.9 for all drying conditions tested. The equilibrium test occurred by adjusting the experimental data to isotherms and the model that best fitted the data was the Langmuir model, with maximum adsorption capacity between 38.78 and 68.24 mg/g for the six samples of malt bagasse. In addition, the zero charge point test demonstrated that the type of drying method influences the surface charge of the solid, being 6.0 for the oven dried sample and 7.0 for the microwave dried one. Malt bagasse was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Keywords: drying; malt bagasse; biosorption; dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Amostras prontas para a secagem.....	28
Figura 2 – Ajuste dos parâmetros para $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	34
Figura 3 – Ajuste dos parâmetros para $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$	35
Figura 4 – Ajuste dos parâmetros para $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	36
Figura 5 – Ajuste dos parâmetros para $P = 320\text{W}$	37
Figura 6 – Ajuste dos parâmetros para $P = 800\text{W}$	38
Figura 7 – Ajuste dos parâmetros para $P = 1600\text{W}$	39
Figura 8 – pH inicial versus pH inicial – pH final para a solução de NaCl 0,01 N e biossorvente seco em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$	40
Figura 9 – pH inicial versus (pH inicial - pH final) para a solução de NaCl 0,1N e biossorvente seco em estufa a 50°C	41
Figura 10 – pH inicial versus pH inicial – pH final para a solução de NaCl 0,01N e biossorvente seco em micro-ondas a 800W.....	41
Figura 11 – pH inicial versus pH inicial – pH final para a solução de NaCl 0,1N e biossorvente seco em micro-ondas a 800W.....	42
Figura 12 – Micrografia do bagaço de malte seco em estufa à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$	44
Figura 13 – Micrografia do bagaço de malte seco em estufa à 80°C	44
Figura 14 – Micrografia do bagaço de malte seco em estufa à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$	45
Figura 15 – Micrografia do bagaço de malte seco em micro-ondas à 320 W.....	45
Figura 16 – Micrografia do bagaço de malte seco em micro-ondas à 800 W.....	46
Figura 17 – Micrografia do bagaço de malte seco em micro-ondas à 1600 W.....	46
Figura 18 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o bagaço de malte seco em estufa.....	48
Figura 19 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o bagaço de malte seco em micro-ondas.....	49
Figura 20 – Curva de calibração e equação da reta para o corante Neolan Preto WA.....	51
Figura 21 – Ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a biossorção do corante Neolan Preto WA para amostras de bagaço de malte com diferentes parâmetros de secagem.....	51
Figura 22 – Ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a biossorção do corante Neolan Preto WA para amostras de bagaço de malte com diferentes parâmetros de secagem.....	52

Figura 23 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em estufa à 50 °C como bioissorvente.....	55
Figura 24 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em estufa à 80 °C como bioissorvente.....	55
Figura 25 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em estufa à 110 °C como bioissorvente.....	56
Figura 26 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em micro-ondas à 320 W como bioissorvente.....	56
Figura 27 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em micro-ondas à 800 W como bioissorvente.....	57
Figura 28 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em micro-ondas à 1600 W como bioissorvente.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos matemáticos utilizados na secagem de materiais.....	22
Tabela 2 – Parâmetros de secagem do bagaço de malte em estufa.....	27
Tabela 3 – Parâmetros de secagem do bagaço de malte em micro-ondas.....	28
Tabela 4 – Condições do processo de secagem.....	33
Tabela 5 – Parâmetros para $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	35
Tabela 6 – Parâmetros para $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$	36
Tabela 7 – Parâmetros para $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	37
Tabela 8 – Parâmetros para $P = 320\text{W}$	38
Tabela 9 – Parâmetros para $P = 800\text{W}$	39
Tabela 10 – Parâmetros para $P = 1600\text{W}$	39
Tabela 11 – Resultados de ensaios de pH_{pcz}	43
Tabela 12 – Medidas dos poros obtidas com a MEV.....	47
Tabela 13 – Relação entre comprimento de onda e grupos funcionais presentes nas amostras de bagaço de malte.....	50
Tabela 14 – Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para biossorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte seco em seis condições diferentes de secagem.....	52
Tabela 15 – Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para biossorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte seco em seis condições diferentes de secagem.....	53
Tabela 16 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para biossorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte seco em seis condições diferentes de secagem.....	58
Tabela 17 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na adsorção de diferentes corantes por bagaço de malte.....	59

LISTA DE SÍMBOLOS

a, b e c	coeficientes dos modelos semi-empíricos
C_E	concentração de adsorvato na solução quando atingido o equilíbrio (mg/L)
k	constante de secagem (h^{-1})
k_1 e k_2	constantes da taxa de adsorção dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (h^{-1} ou s^{-1})
K_F	constante de Freundlich (mg/g)
K_L	constante de Langmuir (L/mg)
m	massa instantânea de sólido (g)
m_f	massa de sólido quando atingido o equilíbrio (g)
m_i	massa inicial da amostra (g)
n	parâmetro do modelo de Page (adimensional)
η_f	expoente de Freundlich (adimensional).
$q(t)$	quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (mg/g)
q_e	quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g)
q_{max}	capacidade máxima de adsorção do material (mg/g)
RU	razão de umidade do produto (adimensional)
t	tempo (h)
X	umidade instantânea do produto (b.s.)
x_{bs}	umidade em base seca (g de água/g de sólido seco)
x_{bu}	umidade em base úmida (g de água/g total)
X_e	umidade de equilíbrio (b.s.)
X_i	umidade inicial da amostra (b.s.)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 Bagaço de malte	17
3.2 Secagem	18
3.2.1 Secagem por circulação forçada de ar	19
3.2.2 Secagem por micro-ondas	20
3.2.3 Modelos matemáticos de cinética de secagem.....	21
3.3 Adsorção	22
3.3.1 Cinética de adsorção	23
3.3.2 Isotermas de adsorção.....	24
<u>3.3.2.1 Isoterma de Langmuir.....</u>	<u>24</u>
<u>3.3.2.2 Isoterma de Freundlich.....</u>	<u>25</u>
3.4 Biossorção	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Secagem do bagaço de malte	27
4.2 Cinética de secagem	28
4.3 preparo da solução de corante	29
4.4 Trituração e peneiramento	29
4.5 Caracterização do biossorvente	29
4.5.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	29
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
4.6 Curva de calibração	31
4.7 Teste cinético	31
4.8 Teste de equilíbrio	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 Secagem	33
5.2 Caracterização do biossorvente	40
5.2.1 Ponto de carga zero.....	40
5.2.2 Morfologia (MEV).....	43
5.2.3 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47

5.3 Curva de calibração	50
5.4 Teste cinético	51
5.5 Isotermas de adsorção	54
6 CONCLUSÕES.....	61
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é, atualmente, o terceiro maior exportador de alimentos do mundo, apresentando recordes de safras e sendo candidato potencial ao cargo de maior produtor nos próximos anos. Segundo dados e estimativas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a produção brasileira deve ter um crescimento de 2,5% ao ano até 2028 (MAPA, 2019). Conseqüentemente, ao passo que produz, também gera resíduos (cascas e bagaços).

Nesse aspecto surge a preocupação a respeito do aproveitamento desses resíduos uma vez que, além de reduzir o impacto ambiental, fomenta o setor agroindustrial, fazendo com que, não só o produto principal tenha valor agregado, mas também seus subprodutos (BORÉL, 2018). Neste cenário, a valorização desses resíduos abrange produção de biocombustíveis, utilização como fonte alternativa de carbono para processos fermentativos e obtenção de bio sorventes.

A maior parte dos alimentos sofre deterioração rapidamente, antes mesmo de chegar à comercialização para consumo. Visando aumentar a vida útil desses alimentos, surgiram técnicas de preservação e, dentre elas, a que mais ganha destaque é a secagem. Com ela, ao reduzir a quantidade de água presente no alimento, cria-se condições desfavoráveis à proliferação de micro-organismos, uma vez que a água atua como transporte passivo microbiano. A secagem apresenta, ainda, outras vantagens, como facilidade de transporte e comercialização, economia – os secadores são de baixo custo e a mão de obra não precisa ser altamente especializada – e redução de perdas pós-colheita (CELESTINO, 2010).

Um dos parâmetros diretamente ligados à preparação de um bio sorvente é o processo de secagem, que é definido como sendo a remoção de uma substância volátil, comumente a água, presente em um sólido por meio da sua vaporização térmica (FOUST et al., 1982). A escolha do tipo de secagem a ser adotada depende, dentre outros fatores, do produto a ser desidratado, da sua estrutura química, das características finais requeridas, concomitantemente aos limites de temperatura e o meio de transferência de calor adotado (BOSKOVA, 2019).

A secagem convencional é feita em secadores, os quais possuem sistema de circulação de ar quente, combinando, assim, transferência de calor e massa até que

se obtenha massa constante. Esse tipo de processo é amplamente utilizado, pois com ele pode-se controlar variáveis como temperatura, umidade relativa do ar, velocidade e direção do fluxo de ar (CATELAM, 2005).

Outro método de secagem que pode ser utilizado é a partir de micro-ondas, copiosamente sugerido em estudos feitos recentemente, que oferece economia considerável de tempo e vantagens na uniformidade da secagem. Diferentemente da secagem convencional, as micro-ondas removem a substância volátil no sentido do núcleo interno para a superfície do sólido a ser secado (JAIN et al., 2019).

Majoritariamente, os adsorventes são sólidos porosos. Parâmetros como tamanho e textura dos poros surgem dos métodos de preparação destes sólidos. Quando se trata de biossorventes, é indispensável que haja remoção de água, visto que são de origem orgânica e, portanto, constituídos por macromoléculas. Uma vez que a secagem diminui o tamanho do material, ela gerará um sólido rearranjado com maior rugosidade, fazendo com que a área de contato também seja maior (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). A natureza físico-química do material adsorvente é fator determinante, visto que a taxa de transferência de massa depende da sua morfologia, que inclui volume e área específica dos poros, distribuição de poros e grupos funcionais presentes na sua superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

Dentre os resíduos agroindustriais, bem como sua reutilização, está o bagaço de malte, com estrutura naturalmente rica em compostos adsorventes já conhecidos como lignina e celulose, o torna interessante no estudo do tratamento de efluentes (SULYMAN et.al. 2017). O bagaço de malte é um subproduto oriundo do processo de produção de cerveja e consiste na parte sólida obtida da filtração do mosto (AQUARONE, 2001). O bagaço de malte possui alto valor proteico na forma de fibras e aproximadamente 80% de umidade (KLAGENBOECH et. al. 2012). Já para Ascheri et.al. (2007) esse subproduto caracteriza-se por apresentar um alto teor de umidade, aproximado em 86%.

Sendo assim, considerando as inúmeras variáveis que podem afetar o processo de adsorção, este trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de dois métodos de secagem do bagaço de malte – estufa e micro-ondas – e como cada um destes influenciou na estrutura morfológica e química do material e na taxa de transferência de massa, ou seja, na eficiência da adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de dois métodos de secagem, estufa com circulação de ar e micro-ondas, da temperatura e da potência empregadas, na capacidade de adsorção de corante Neolan Preto WA em bagaço de malte.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a secagem do bagaço de malte em estufa com circulação de ar e micro-ondas e ajustar modelos cinéticos aos dados experimentais;
- Avaliar a influência da temperatura de secagem nas características morfológicas e estruturais do biossorvente;
- Caracterizar o bagaço de malte por meio de análises físico-químicas a fim de identificar os grupos funcionais por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), características da partícula por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinar o ponto de carga zero (pH_{pcz});
- Estudar a eficiência de remoção de corante Neolan Preto WA utilizando bagaço de malte como biossorvente;
- Ajustar modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem aos dados experimentais de adsorção do corante;
- Representar os dados de equilíbrio de adsorção e comparar por meio das isotermas de Freundlich e Langmuir;
- Apresentar uma proposta tecnológica de aproveitamento de resíduos;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BAGAÇO DE MALTE

A maltagem é o processo no qual qualquer grão – inclusive a cevada utilizada para a produção de cerveja – passa por um processo controlado de germinação, que serve para elevar o conteúdo enzimático do grão. O produto obtido pela maltagem ou malteação da cevada é o que conhecemos por malte (MUSSATTO et.al., 2006). Resumidamente, a fabricação de cerveja consiste na obtenção do malte, preparação do mosto, fermentação do preparado, processamento e envase. Ao final do processo o principal resíduo, após a filtração do mosto, é o bagaço de malte. Dentro da gama de diferentes tipos de cervejas produzidas, o bagaço oriundo da produção possui composição que varia de acordo com os tipos de adjunto (milho, trigo, aveia, centeio e arroz), época da colheita da cevada, condição de moagem do malte, entre outros (LOPES et.al., 2013).

O bagaço de malte é o maior resíduo proveniente da produção de cerveja, sendo responsável por, aproximadamente, 85% dos rejeitos gerados no processo produtivo. Trata-se de um material lignocelulósico rico em fibras e proteínas que contém majoritariamente lignina, hemicelulose e celulose (MELLO et. al., 2013). Uma vez que cada 100L de cerveja produz até 20 kg de malte, a produção de 2017 conduziu à geração de 2,6 milhões de toneladas de bagaço de malte (CervBrasil, 2019).

Devido ao seu alto grau alimentício e rica composição, o bagaço de malte é usualmente utilizado para alimentação animal. No entanto, essa aplicação infere gastos com distribuição e transporte, além de, geralmente, ser cedido gratuitamente ou vendido por um preço baixo, representando um processo custoso para as empresas destinarem corretamente esse resíduo. A estocagem do material é inviável devido ao seu alto teor de umidade, facilitando a proliferação microbiana. A secagem do material viabiliza o transporte, concentra os nutrientes por unidade de matéria seca, além de aumentar a vida útil do bagaço de malte (BOURSCHEIDT et. al., 2010).

Assim, o aumento do custo para dispor esse resíduo impulsionou a busca por alternativas de reaproveitamento, não só dentro do âmbito cervejeiro, que pode beneficiar-se da valorização desse subproduto, mas também aliar às questões

ambientais. Estudos nessa área estão propondo a reutilização do bagaço de malte como complemento da ração animal, aditivo na produção de tijolos usados na construção civil, panificação, produção de etanol, ácido láctico, enzimas e xilitol e remoção de metais pesados em águas residuais (BORÉL, 2018).

3.2 SECAGEM

Segundo Geankoplis (1993), o processo de secagem consiste na retirada de pequenas porções de água de determinado sólido onde a água ou um outro líquido de estudo é removido na forma de vapor. O processo tem como objetivo a remoção do excesso de água nos produtos *in natura*, até que seja atingido um nível de umidade ideal, fazendo com que aumente o tempo de conservação e a vida de prateleira do produto, além de facilitar o transporte, a manipulação e o armazenamento. Além disso, o processo de secagem promove certa estabilidade dos constituintes químicos à temperatura ambiente e confere proteção contra degradação enzimática e oxidativa (PARK et.al., 2011).

Ao submeter um sólido à secagem ocorrem, simultaneamente, transferência de calor e de massa que podem ser divididos em dois mecanismos: o primeiro é a transferência de calor do meio para o sólido, fazendo com que a umidade superficial evapore; o segundo é o deslocamento da umidade do interior do sólido para a região superficial que, como no mecanismo inicial, será evaporada. Nesse aspecto, para Prado et.al. (2000) a remoção de água durante o processo de secagem de produtos biológicos causa a diminuição da tensão existente no interior das células, fazendo com que elas diminuam volumetricamente.

De acordo com a teoria clássica, a secagem convencional pode ser dividida em três períodos: taxa de secagem crescente, taxa constante de secagem e taxa de secagem decrescente. No primeiro período, ocorre um aumento gradual na temperatura do produto e, conseqüentemente, na pressão de vapor da água. Isso ocorre até que a transferência de calor seja equivalente à transferência de massa e então é dado início ao segundo período. Com as taxas de transferência equivalentes, a velocidade de secagem será constante até que haja quantidade de água no produto suficiente para acompanhar a evaporação a partir da superfície. O término do segundo período se dá quando a migração da umidade interna não consegue acompanhar a

taxa de evaporação. Por fim, no último período a quantidade de água na superfície é menor e, então, a taxa de transferência de massa também o será. A transferência de energia, agora, será do ar para a superfície do material e da superfície para o interior, por condução. Portanto, o fator limitante será a redução da migração de umidade no produto, que tem sua temperatura aumentada até atingir a temperatura do ar de secagem. Quando esse equilíbrio entre o produto e o ar de secagem é atingido, o processo de secagem é encerrado (PARK et al., 2004).

3.2.1 Secagem por circulação forçada de ar

O processo de secagem utilizando estufa de circulação de ar consiste em direcionar calor artificialmente produzido em determinadas condições de velocidade da corrente de ar, temperatura e umidade. A técnica é uma das mais utilizadas por apresentar um custo de relativamente baixo. Porém, dependendo do material a ser secado, pode provocar danos como perda vitaminas e até modificação não requerida na estrutura do material (GAVA, 1994).

A transferência de calor em estufas se dá por meio da convecção quando um fluido troca calor com um sólido. Dessa maneira, o ar aquecido transfere calor para a superfície do sólido submetido à secagem. O gradiente de temperatura entre a superfície e o centro do material provoca, assim, a troca de calor entre essas duas regiões só que agora não mais por convecção e, sim, por condução.

Um estudo feito por Jackson et.al. (2018) constatou que, para a secagem do bagaço de malte em estufa com circulação de ar à 60 °C, o tempo necessário de experimento foi de 105 minutos para que o teor de umidade fosse reduzido de 39,23% para 8,38%. Oliveira et.al (2011) também fizeram um estudo sobre a cinética de secagem do bagaço de malte utilizando o mesmo mecanismo para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C e constaram que, para a última, foram obtidas as melhores condições de secagem e menos perdas dos valores nutricionais do material sugerindo, dessa forma, que as maiores taxas de secagem são obtidas nas temperaturas mais elevadas do ar.

3.2.2 Secagem por micro-ondas

Durante a propagação de uma onda eletromagnética está ocorrendo um fenômeno energético denominado radiação. O espectro eletromagnético compreende vários comprimentos de onda, sendo que a radiação das micro-ondas está no intervalo de 300 MHz e 300 GHz. A propriedade intrínseca dessa forma de energia é a absorção por materiais dielétricos das micro-ondas na forma de calor. Essa característica resulta na diminuição do tempo de processamento, no maior rendimento e, por vezes, em uma qualidade superior à obtida nos métodos convencionais de secagem (DECAREAU & PETERSON, 1986).

Na utilização de micro-ondas, o principal mecanismo de aquecimento se dá pela rotação das moléculas polares. A alternância da polaridade do campo elétrico ocasionada pela rotação, milhões de vezes por segundo, faz com que a energia do campo elétrico seja convertida em energia potencial que, por sua vez, será convertida em energia térmica (ROSA, 2010).

A interação entre as ondas eletromagnéticas depende de características do material como composição e estrutura. A remoção de umidade, quando utilizadas as micro-ondas, é mais uniforme e mais rápida quando comparada ao método convencional, uma vez que a água presente na amostra é o principal fator de geração interna de calor. A constante dielétrica, ou seja, capacidade de armazenar energia elétrica por unidade de volume, da água é considerada alta, em torno de 78, quando comparada à de outros materiais, que gira em torno de 2 (SCHIFFMANN, 1995).

No caso das micro-ondas, os três períodos mencionados para a secagem convencional sofrem uma modificação no terceiro período, podendo apresentar dois períodos de taxa decrescente em alguns casos. Isso se dá porque as micro-ondas provocam um aquecimento volumétrico em materiais dielétricos, onde a absorção é mais intensa em regiões mais úmidas. Dessa forma, o gradiente é invertido quando comparado ao do método convencional, de forma que a temperatura do centro é maior que a da superfície. É por esse fato que a transferência de massa é acelerada, pois a pressão interna será aumentada, causando uma maior taxa de evaporação no interior do produto (ERLE, 2005).

3.2.3 Modelos matemáticos de cinética de secagem

De acordo com Afonso Júnior e Corrêa (1999), o estudo de sistemas que envolvem secagem, seu dimensionamento, otimização e determinação da sua viabilidade podem ser feitos através de modelos matemáticos. Para tal simulação, que se pauta na secagem das diferentes camadas do material, utiliza-se o modelo que melhor representa a perda do teor de água no produto durante o procedimento.

Os modelos matemáticos são métodos úteis na estimativa do tempo necessário para redução do teor de água no produto, sob diferentes condições, auxiliando na tomada de decisões e contribuindo positivamente para o estudo da eficiência do processo. Na literatura, são mencionados alguns modelos para a secagem de produtos agrícolas, podendo ser teóricos, empíricos e semi-empíricos (ANDRADE *et.al.*, 2003).

Os modelos teóricos consideram a resistência à transferência de massa (difusividade efetiva), descrevem a taxa decrescente de secagem do sólido e geralmente consideram como principal mecanismo a difusão baseada na Lei de Fick. Já para os modelos empíricos, a abordagem é feita a partir de dados e análises experimentais, estabelecendo uma relação entre tempo de secagem e conteúdo médio de umidade. No entanto, apesar de negligenciarem parâmetros como os fundamentos da secagem e fenômenos que acontecem durante o processo, eles oferecem uma descrição da curva de secagem para as condições nas quais o estudo foi realizado. Por fim, os modelos semi-empíricos correlacionam a teoria com a aplicação. Tais modelos baseiam-se geralmente na Lei do Resfriamento de Newton aplicada à transferência de massa, presumindo que a resistência à transferência de massa seja existente apenas na superfície do produto (BROOKER *et.al.*, 1992).

Na Tabela 1 são apresentados alguns dos modelos mais utilizados na secagem de produtos agrícolas.

Tabela 1 – Modelos matemáticos utilizados na secagem de materiais

Modelo	Equação
Wang e Sing	$RU = 1 + a.t + b.t^2$
Page	$RU = \exp(-k.t^n)$
Henderson e Pabis	$RU = a.\exp(-k.t)$
Newton	$RU = \exp(-k.t)$

Fonte: Adaptado de RESENDE; FERREIRA; ALMEIDA, (2010).

Sendo:

$$RU = \frac{X-X_e}{X_i-X_e} \quad (3.1)$$

$$x = \frac{(x_f-x_i)*(m-m_i)}{(m_f-m_i)} + X_i \quad (3.2)$$

Onde t é o tempo de secagem (h), k é a constante de secagem (h^{-1}), a , b e c são os coeficientes dos modelos, RU é a razão de umidade do produto (adimensional), x é a umidade instantânea do produto (g de água / g sólido seco), x_i é a umidade inicial da amostra (g de água/g total), x_e é a umidade de equilíbrio (g de água / g sólido seco), m a massa instantânea de sólido (g), m_i a massa inicial da amostra (g) e m_f a massa de sólido quando atingido o equilíbrio (g).

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é definida como um processo de transferência de massa que se fundamenta na habilidade que determinados sólidos possuem em concentrar, em sua superfície, substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos a fim de separá-los dos demais componentes desses fluidos. Dessa forma, quanto maior for a superfície externa, tanto mais favorável será a adsorção e é por esse fato que os adsorventes consistem em partículas sólidas porosas (NASCIMENTO et.al., 2014). Ademais, adsorvato ou adsorvato é o nome dado à espécie que se acumula na interface do sólido enquanto este é denominado de adsorvente. (RUTHVEN, 1984).

Entende-se por quimiossorção ou adsorção química o processo em que existe interação química adsorvente-adsorvato. Nesse mecanismo, geralmente irreversível e muito específico, as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente através de ligações covalentes e acomodam-se nos sítios que proporcionem a maior interação possível com o substrato (ATKINS E DE PAULA, 2008).

Quando há forças intermoleculares de atração entre o adsorvente e o adsorvato, o processo é conhecido por fisiossorção ou adsorção física e é comumente reversível. As ligações encontradas podem ser ligações de hidrogênio, interações de dipolo-dipolo ou dipolo-induzido e forças de Van Der Waals, dependendo da eletronegatividade dos íons presentes (ATKINS E DE PAULA, 2008).

3.3.1 Cinética de adsorção

Os modelos matemáticos de cinética de adsorção são expressões que descrevem a relação entre a taxa de concentração e o tempo de um dado material adsorvente ou, em outros termos, descreve a velocidade de remoção do soluto. Fisicamente, essas expressões representam a etapa que controla o processo de transferência de massa (BORBA et al., 2011). Sendo assim, os modelos cinéticos mais vistos na literatura são o de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo cinético de Elovich e modelo de difusão intrapartícula. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem estão representados nas equações 3.3 e 3.4, respectivamente:

$$q(t) = q_e * (1 - e^{-k_1*t}) \quad (3.3)$$

$$q(t) = q_e * \left(\frac{q_e*k_2*t}{1+(q_e*k_2*t)} \right) \quad (3.4)$$

Onde $q(t)$ corresponde à quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (mg/g) em função do tempo t (h), q_e trata-se da quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g) e k_1 (h^{-1}) e k_2 (g/(mg.h)) são as constantes da taxa de adsorção dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Para Worch (2012) a cinética de adsorção compreende quatro etapas. A primeira trata do transporte do adsorvato da fase líquida para a camada limite hidrodinâmica localizada em torno da partícula adsorvente. A etapa posterior é o transporte através dessa camada para a superfície externa do adsorvente. A terceira etapa consiste no transporte para o interior do adsorvente – denominada difusão intrapartícula ou difusão interna – por difusão na superfície interna. Por fim, a última etapa compreende as interações energéticas entre as moléculas adsorvidas e os locais finais de adsorção.

3.3.2 Isotermas de adsorção

Uma forma de quantificar a adsorção é através das isotermas. As isotermas mostram a relação entre o equilíbrio das concentrações na fase fluida e na partícula de adsorvente em uma determinada temperatura. Os parâmetros mais comuns que influenciam a configuração da isoterma são pH, temperatura e tipo de adsorvente (MOORE, 1972). Volesky (2003) afirma que as isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução.

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir

A primeira teoria foi apresentada por Irving Langmuir em 1916. Essa isoterma supõe que há um número fixo de sítios para que o adsorvato seja adsorvido. Não obstante, cada sítio retém apenas uma espécie de adsorbato e são energeticamente equivalentes (CARDOSO, 2010).

A equação 3.5 apresenta a isoterma de Langmuir:

$$q_E = \frac{q_{max}K_L C_E}{1 + q_{max}C_E} \quad (3.5)$$

onde q_E corresponde à quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g) no equilíbrio, q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg/g), K_L é a

constante de Langmuir (L/mg) e C_E representa a concentração de adsorvato na solução quando atingido o equilíbrio (mg/L).

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich sugere que quanto maior a concentração de adsorvato, maior será a mesma na superfície do material adsorvente. Teoricamente, tais dados são aplicados a sistemas heterogêneos e seguem comportamento exponencial. Dessa maneira:

$$q_E = K_F C_E^{\frac{1}{\eta_f}} \quad (3.6)$$

onde K_F trata-se da constante de Freundlich (L/g) e η_f trata-se do expoente de Freundlich (adimensional).

3.4 BIOSSORÇÃO

Da necessidade de viabilizar técnicas de tratamento de efluentes aliadas ao aproveitamento de rejeitos, surgiu uma nova possibilidade de aperfeiçoamento do processo de adsorção, a biossorção, que leva em consideração questões ambientais e diminuição de custo. Embasados nisso, pesquisadores têm se motivado a buscar adsorventes biológicos disponíveis e que não necessitam de processamentos refinados para aumentar sua capacidade de adsorção (WANG e SHUKLA, 2009). Um biossorvente compreende todo material de origem natural. No momento da escolha, busca-se aquele que alie baixo custo à sua abundância e seja de fácil obtenção. O bagaço de malte se encaixa nesse perfil por ser um subproduto de indústrias cervejeiras que não possui um destino consolidado (ZANUTTO e SILVA, 2016).

A biossorção tem sido determinada como a capacidade que certas biomassas possuem de se ligar e concentrar íons e outras moléculas de soluções aquosas. Os grupos funcionais relacionados à biossorção são acetaminas, fenóis, aminoácidos, carbonila e amidas. Esses agrupamentos se destacam por possuírem grande afinidade com íons metálicos (PARK et.al, 2010).

Ainda no âmbito dos bioissorventes, Volesky (2003) fez um comparativo entre o custo para tratamento de um efluente industrial utilizando bioissorção e troca iônica e constatou que o gasto com resinas para troca iônica é até dez vezes maior do que o resíduo utilizado na remoção bioissorativa. Com base nisso, constata-se que, além de ter valor comercial inexpressivo, é possível obter eficiência satisfatória e equivalente aos métodos convencionais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Metodologicamente, este trabalho está estruturado em quatro etapas sequenciais. Inicialmente, foi realizado o preparo e a caracterização do bioissorvente. Em seguida, foi feito o estudo a respeito da cinética de secagem. Após, foram realizados ensaios de adsorção e estudos cinético e de equilíbrio de adsorção. Por fim, foi avaliada a influência que os parâmetros de operação tiveram sobre a adsorção.

O bagaço de malte foi cedido pela microcervejaria Schaf Bier, localizada em Francisco Beltrão, Paraná.

4.1 SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE

Inicialmente, 12 gramas das amostras foram dispostas em placas de Petri, conforme a Figura 1, utilizando uma balança semi-analítica (MARTE, modelo AD3300), disponível no laboratório de Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *campus* Francisco Beltrão.

Realizou-se a secagem do bagaço de malte nas condições estabelecidas, tanto para a secagem em estufa (DeLeo) quanto em micro-ondas (Electrolux, modelo MEF41). As secagens foram feitas em duplicata para cada temperatura e potência. O planejamento experimental do estudo da cinética de secagem do bagaço de malte e suas condições está descrito nas Tabela 2 e 3.

Tabela 2 – Parâmetros de secagem do bagaço de malte em estufa.

Amostra	Temperatura (°C)	Massa (g)
1	50	12
2	50	12
3	80	12
4	80	12
5	110	12
6	110	12

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 3 – Parâmetros de secagem do bagaço de malte em micro-ondas.

Amostra	Potência (W)	Massa (g)
7	320	12
8	320	12
9	800	12
10	800	12
11	1600	12
12	1600	12

Fonte: Autoria Própria (2021).

Figura 1 – Amostras prontas para a secagem



Fonte: Autoria própria (2021)

4.2 CINÉTICA DE SECAGEM

Para determinar a umidade inicial do bagaço de malte, duas amostras contendo 15 g foram submetidas à secagem por 24h a 105 °C.

Concomitante a esse procedimento, as 12 amostras secas nas diferentes condições de temperatura e potência até que atingissem suas respectivas massas constantes, foram colocadas na estufa de circulação de ar durante 24 horas à temperatura de 105 °C, para a umidade final pudesse ser determinada. Com isso, puderam ser calculadas as umidades experimentais tanto em base seca, quanto em base úmida, seguindo as equações 4 e 5:

$$x_{bs} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad (4.1)$$

$$x_{bu} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (4.2)$$

Onde x_{bs} é a umidade em base seca (g de água/g de sólido seco), x_{bu} é a umidade em base úmida (g de água/g total), m_i é a massa inicial das amostras (g) e m_f a massa das amostras após a secagem (g).

A razão de umidade foi, então, calculada de acordo com a Equação 3.1.

4.3 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE

Para realizar os testes, em um balão volumétrico de 1 L foi preparada uma solução estoque de corante Neolan Preto WA com concentração de 1 g/L. A partir dessa solução, foram preparadas as soluções utilizadas nos testes cinéticos e de adsorção, diluídas em água destilada até as concentrações requeridas.

4.4 TRITURAÇÃO E PENEIRAMENTO

Após a etapa de secagem, cada uma das amostras secas nos diferentes parâmetros foi triturada utilizando um liquidificador doméstico. Em seguida, as amostras foram peneiradas em peneirador Pavistest I-1016-B disponível no laboratório de Operações Unitárias da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, procedendo em 3 etapas de 15 minutos cada. A granulometria do bagaço de malte utilizada nesse trabalho foi definida segundo estudo feito por Franciskiewicz (2018) que constatou que o pico de adsorção deu-se na granulometria entre 48 e 60 mesh.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

4.5.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero consiste no pH em que a adsorção de íons H^+ e OH^- é igual, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão e, portanto, se mantém constante ao longo da análise (CUEVA-ORJUELA et al, 2017). Para descobrir o pH onde isto ocorre, seguindo a metodologia adotada por Franciskiewicz (2018), foram preparadas soluções de concentração 0,1 e 0,01 M de cloreto de sódio (NaCl)

previamente seco à 275 °C durante 1 hora, diluindo-se 5,884 g e 0,5884 g, respectivamente, de NaCl P.A. em água destilada fervida e resfriada em seguida, a fim de remover todo o dióxido de carbono dissolvido.

As soluções foram, então, distribuídas em alíquotas de 50 mL, em 10 erlenmeyers contendo a solução 0,1 M e outros 10 contendo a solução 0,01 M. Utilizando NaOH e HCl, os pHs foram ajustados para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. Para cada concentração de NaCl foram adicionados 0,1g de biossorvente secos nas condições medianas de cada método de secagem, ou seja, 80 °C e 800 W (50% da potência fornecida pelo micro-ondas), totalizando 40 amostras. Em seguida, as amostras foram submetidas à agitação em shaker durante 24 horas a 150 rpm e temperatura ambiente e, após, tiveram seu pH mensurado novamente. Tomou-se nota dos valores dos pHs inicial e final para que o gráfico do ponto de carga zero pudesse ser gerado.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de avaliar a morfologia da superfície do sólido, 6 amostras secas nas diferentes condições descritas foram submetidas à MEV com aumentos de 100, 500 e 1200x antes da adsorção. O equipamento utilizado foi o Hitachi – TM3000 disponível na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *campus* Pato Branco.

4.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos grupos funcionais e das ligações presentes na estrutura do bagaço de malte foi feita através da espectroscopia de infravermelho IRAffinity-1 (Shimadzu), na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} . Essa técnica baseia-se no fato de que cada ligação química possui uma frequência de vibração própria e, portanto, é bastante utilizada na identificação e caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos. O que se mede nessa análise é, basicamente, a fração de energia transmitida (transmitância) ou absorvida (absorbância) em relação a luz que incide sobre o material em determinado comprimento de onda. Muitos estudos utilizam essa técnica

devido à sua habilidade de detectar mudanças estruturais de acordo com diferentes tratamentos dados a amostras de mesma natureza (EVORA et.al., 2002).

4.6 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para obter a curva de calibração do corante Neolan Preto WA, foram preparadas soluções de concentração 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L a partir da solução estoque de 1 g/L e pH 8,0. Posteriormente, as amostras tiveram sua absorbância mensurada em espectrofotômetro UV-Vis Even em comprimento de onda de 566,5 nm, segundo estudo feito por Franciskiewicz (2018) que indicou ser o comprimento de onda de maior absorbância. Em seguida, gerou-se a equação da reta que correlacionou absorbância e concentração, como mostra a Figura 20.

4.7 TESTE CINÉTICO

Para dar início ao teste cinético, seguindo a metodologia de Franciskiewicz (2018), foi preparada uma solução de 100 mg/L adicionando 100 mL da solução estoque de 1 g/L em um balão volumétrico de 1L, que teve seu volume completado com água destilada de pH previamente ajustado, utilizando NaOH, para 8,0. Com a solução preparada, adicionou-se 25 mL em 12 frascos erlenmeyer de 125 mL. Em cada frasco foram adicionados 0,125 g de bagaço de malte com granulometria entre 48 e 60 mesh para cada uma das condições de secagem mencionadas. As amostras foram submetidas e mantidas sob agitação em shaker a 150 rpm e temperatura ambiente, sendo retiradas decorridas 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 8; 12,5; 20; 22; 25 e 30 horas após o início do teste.

Após retiradas da agitação em shaker, as amostras foram para a centrífuga (EXCELSA, modelo 206BL) a 3500 rpm por 10 minutos para que o adsorvente pudesse decantar e não influenciasse na leitura das absorbâncias. Imediatamente após a centrifugação, fez-se a leitura das absorbâncias em Espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda ajustado para 566,5 nm. Com posse dos dados experimentais, foi possível ajustá-los aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e

pseudo-segunda ordem linearizados, representados nas equações 3.3 e 3.4, respectivamente.

4.8 TESTE DE EQUILÍBRIO

Para analisar o equilíbrio de adsorção e, posteriormente, ajustar os dados às isotermas, foram preparadas 8 soluções de diferentes concentrações: 7,10, 50, 100, 200, 300 e 400 mg/L diluindo-se alíquotas da solução estoque de 1 g/L e pH previamente ajustado para 8,0. Foram adicionados, em frascos erlenmeyer, 25 mL de cada concentração e 0,125 g de bagaço de malte triturados e peneirados em peneiras de 48 e 60 mesh. O procedimento se repetiu para cada condição de secagem do biossorvente. As soluções foram mantidas sob agitação em incubadora shaker por um período de 22 horas em temperatura ambiente.

Decorridas as 22 horas, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos e, então, realizou-se, em Espectrofotômetro UV-Vis, a leitura das absorbâncias. Os dados obtidos foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich, correspondentes às equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SECAGEM

A partir da análise de umidade inicial foi possível determinar que o bagaço de malte utilizado nesse experimento apresentava umidade inicial de 79% em base úmida. A Tabela 4 apresenta os dados de umidade final e tempo de equilíbrio médios obtidos para cada uma das condições de secagem.

Tabela 4: Condições do processo de secagem.

Condição de secagem	Umidade inicial (b.u.) (%)	Umidade final (b.u.) (%)	Tempo de equilíbrio
50 °C	79	3,55	300 min
80 °C	79	2,29	180 min
110 °C	79	0,93	90 min
320 W	79	7,69	850 s
800 W	79	7,00	520 s
1200 W	79	10,08	430 s

Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da equação 3.1 e dos dados obtidos experimentalmente, foi possível ajustar os parâmetros aos modelos de cinética de secagem apresentados na Tabela 1 utilizando o software SciDAVis® e o método de Levenberg-Marquardt. As curvas estão apresentadas na forma de razão de umidade em função do tempo.

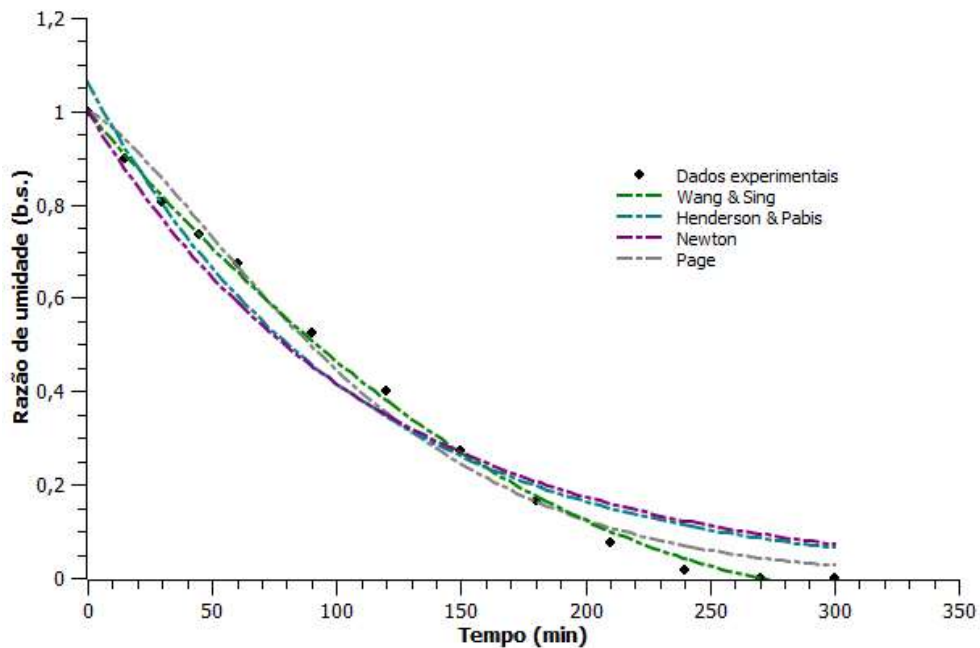
Para as três potências utilizadas na secagem do bagaço de malte, observa-se, de acordo com as Figuras 5, 6 e 7 e Tabelas 7, 8 e 9 que os modelos de Wang e Sing e Page foram os que melhor representaram os dados obtidos no processo. Segundo Pereira (2007) a equação proposta por Page apresenta, geralmente, um bom ajuste à dados experimentais de secagem de alimentos utilizando micro-ondas.

O presente estudo permitiu ajustar os dados experimentais a quatro modelos semi-empíricos de cinética de secagem e, para selecionar o melhor modelo, foi considerado o coeficiente de correlação, R^2 , e, portanto, o modelo de Page mostrou-se o mais adequado para o ajuste dos dados ($R^2 > 0,994$). Outro parâmetro do mesmo modelo que pode ser analisado é o k , uma vez que, segundo Corrêa et.al. (2010) ele

tende a aumentar com o aquecimento, uma vez que maiores temperaturas apresentam maiores taxas de secagem, fazendo com que o equilíbrio seja atingido com um tempo menor de exposição do produto à secagem. Este fato também foi observado em relação ao aumento da potência. O parâmetro k está relacionado à taxa de secagem, logo, é esperado que condições de temperatura ou potência maiores aumentem os valores de k , pois aumentam as taxas de secagem. Portanto, os resultados obtidos em relação ao parâmetro k no presente estudo correspondem ao esperado.

Ainda em relação à secagem do bagaço de malte, Lópes et.al. (2015), ao analisarem a cinética de secagem, concluíram que o modelo de Page, de maneira geral, apresentou os melhores ajustes para correlacionar tempo de secagem e umidade relativa. O parâmetro k denota as condições externas de secagem e funciona como uma aproximação qualitativa do efeito da temperatura, já o parâmetro n diz respeito à resistência interna do produto durante o processo de secagem (Araujo et.al., 2017).

Figura 2 – Ajuste dos parâmetros para $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os parâmetros encontrados por meio do ajuste dos dados obtidos com a secagem à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ em estufa estão dispostos na tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos para T = 50 °C.

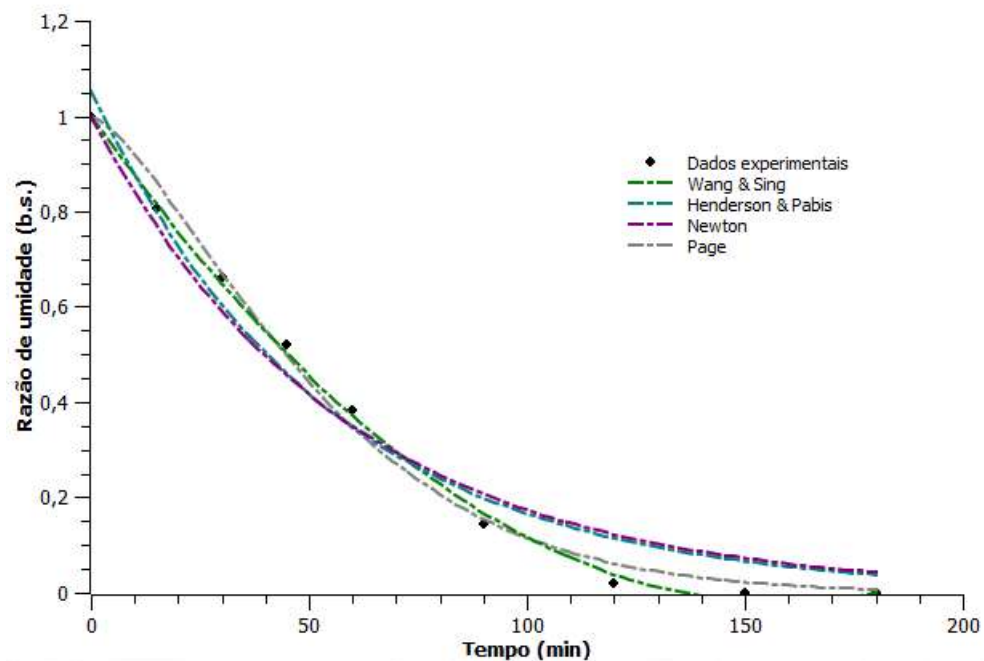
Modelo	R ²	k	n	a	b
Wang e Sing	0,998	-	-	-6,330 x10 ⁻³	9,726 x10 ⁻⁶
Page	0,999	1,488x10 ⁻³	1,368	-	-
Henderson e Pabis	0,972	9,355 x10 ⁻³	-	1,062	-
Newton	0,966	8,765 x10 ⁻³	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2021).

Um estudo feito por Batista (2016) também utilizou a temperatura de 50 °C para a secagem do bagaço de malte e obteve o valor de 0,9999 para o coeficiente de determinação, R², utilizando o modelo de Page. Já Resende et.al. (2010) ajustaram diferentes modelos matemáticos para a cinética de secagem do feijão adzuki em cinco temperaturas e obtiveram um ajuste significativo para 50 °C para o modelo de Page, apresentando R² igual a 0,999.

A Figura 3 apresenta as curvas de secagem referentes à temperatura de 80 °C.

Figura 3 – Ajuste dos parâmetros para T = 80 °C.



Fonte: Autoria própria (2021).

O ajuste dos dados obtidos durante a secagem do bagaço de malte à 80 °C resultou nos coeficientes mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros dos modelos para T = 80 °C.

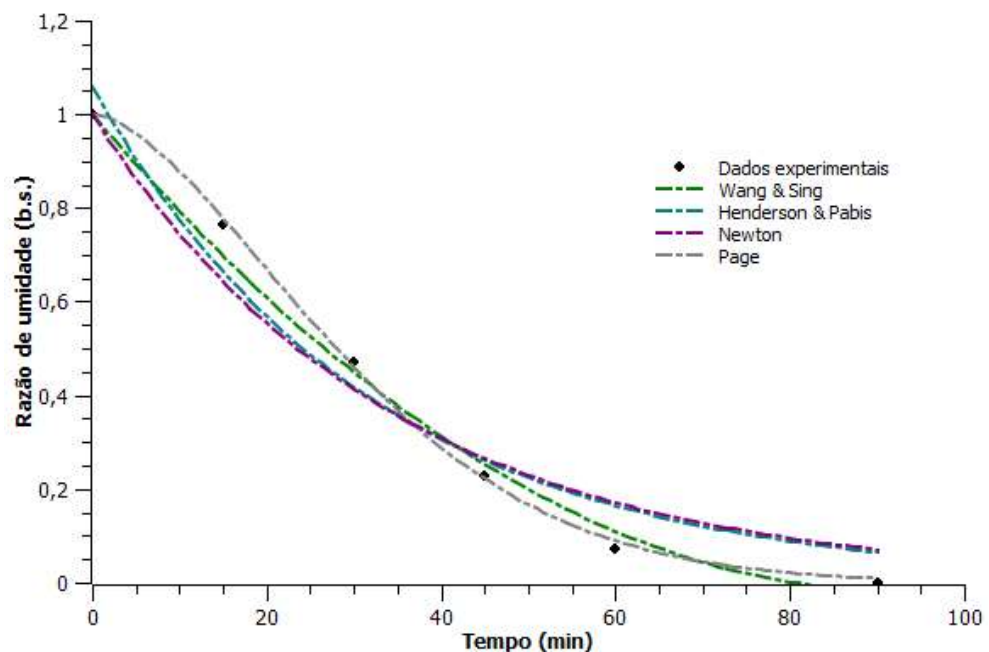
Modelo	R ²	k	n	a	b
Wang e Sing	0,998	-	-	-1,294 x10 ⁻²	4,102 x10 ⁻⁵
Page	0,994	3,006x10 ⁻³	1,405	-	-
Henderson e Pabis	0,974	1,849 x10 ⁻²	-	1,053	-
Newton	0,970	1,752 x10 ⁻²	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2021).

Graebin (2014) secou bagaço de cana-de-açúcar a 80 °C para, posteriormente, utilizá-lo como biossorvente na remoção de metal e ajustou os dados de secagem aos modelos de Newton e Page, obtendo o melhor R² para o segundo, sendo 0,9959. Vicente et.al. (2017) utilizaram redes neurais para prever a secagem da cagaita e a equação de Page mostrou-se a mais representativa para a cinética estudada, com um R² equivalente a 99%.

A Figura 4 apresenta as curvas de secagem referentes à temperatura de 110 °C.

Figura 4 – Ajuste dos parâmetros para T = 110 °C.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os valores dos coeficientes obtidos para os modelos testados, à temperatura de 110 °C, podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros dos modelos para T = 110 °C

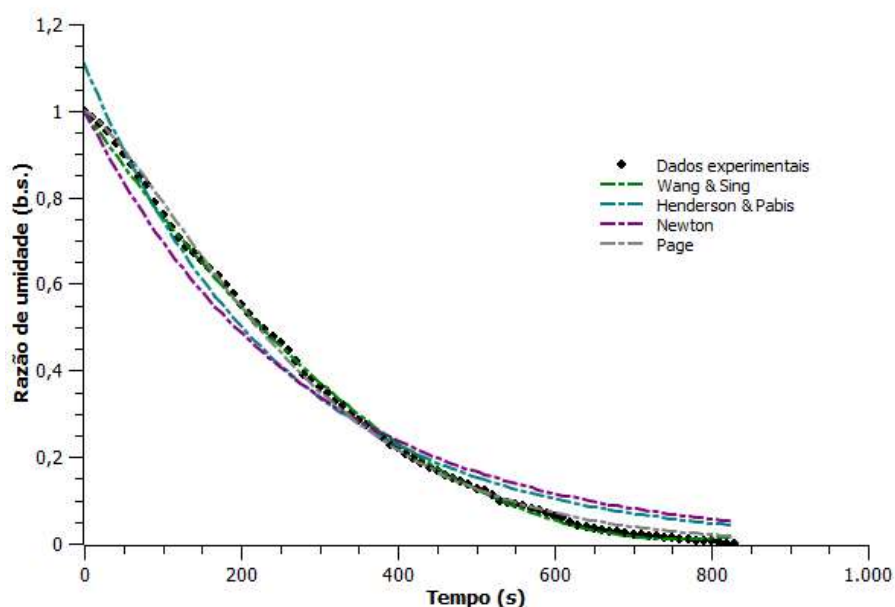
Modelo	R ²	k	n	a	b
Wang e Sing	0,991	-	-	-2,190 x10 ⁻²	1,176 x10 ⁻⁴
Page	0,999	3,344x10 ⁻³	1,633	-	-
Henderson e Pabis	0,962	3,101x10 ⁻²	-	1,058	-
Newton	0,957	2,946 x10 ⁻²	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2021).

Miranda e Santos (2020) desidrataram cebola à temperatura de 110 °C e ajustaram os dados de cinética a seis modelos empíricos para ajuste de curvas de secagem e obtiveram um R² de 0,992 para o modelo de Page. Além disso, o mesmo estudo testou a influência da temperatura, constatando que a cinética de secagem é fortemente influenciada pela temperatura, ou seja, o tempo gasto para se obter massa constante é evidentemente menor utilizando-se temperaturas mais elevadas.

Após os ensaios sobre secagem serem feitos utilizando estufa, procederam-se outros 3 ensaios, desta vez, utilizando micro-ondas em 3 potências distintas. As curvas obtidas por meio dos ajustes aos modelos empíricos de secagem bem como os parâmetros obtidos para cada modelo e coeficiente de correlação, estão dispostos nas Figuras 5, 6 e 7 e Tabelas 8, 9 e 10.

Figura 5 – Ajuste dos parâmetros para P = 320W.



Fonte: Autoria própria (2021).

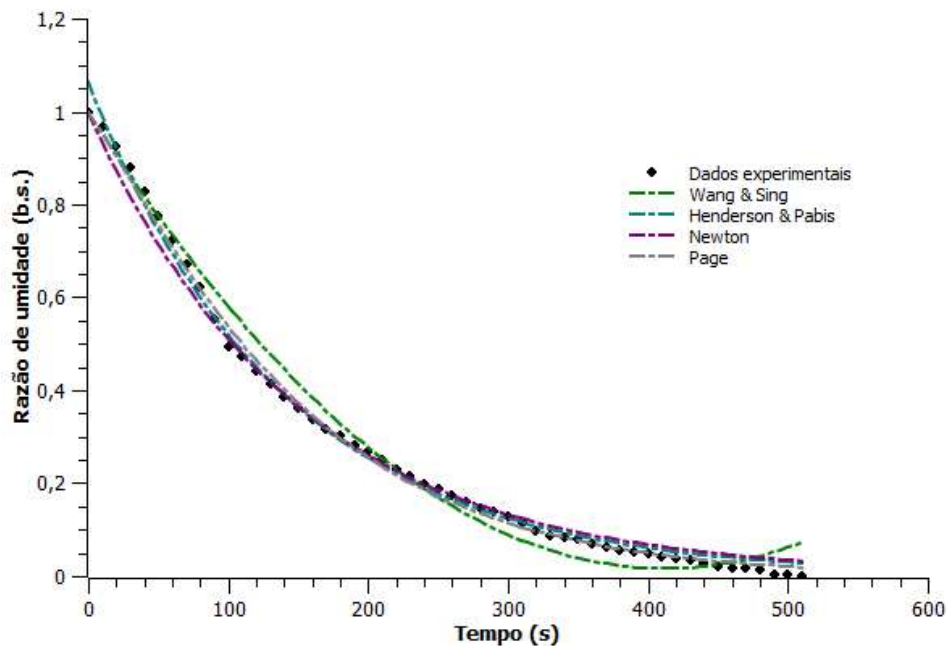
Tabela 8 – Parâmetros dos modelos para P = 320W.

Modelo	R ²	k	n	a	b
Wang e Sing	0,998	-	-	-2,602 x10 ⁻³	1,708 x10 ⁻⁶
Page	0,999	4,834x10 ⁻⁴	1,346	-	-
Henderson e Pabis	0,984	3,960x10 ⁻²	-	1,109	-
Newton	0,973	3,589 x10 ⁻³	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2021).

Um estudo feito por Rosa (2010) obteve melhor ajuste, ao secar cenouras em micro-ondas, à potência de 400W, utilizando o modelo de Page. Além disso, Rosa (2010) constatou que o formato das amostras gerou influência apenas na densidade aparente da cenoura, mas não alterou os parâmetros dos modelos de secagem utilizados.

Figura 6 – Ajuste dos parâmetros para P = 800W.



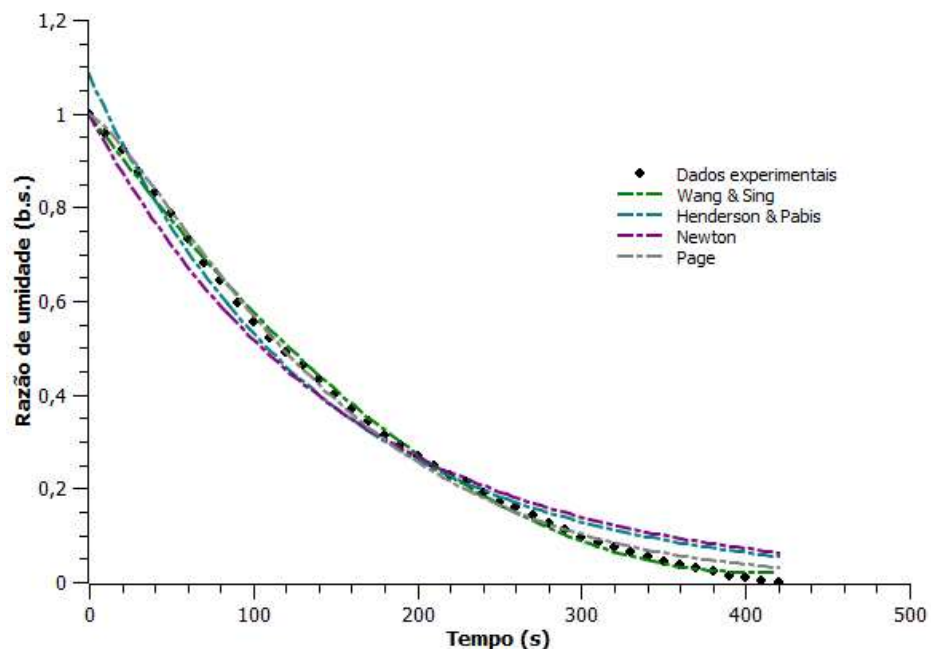
Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos para P = 800W.

Modelo	R ²	k	n	a	b
Wang e Sing	0,983	-	-	-4,773 x10 ⁻³	5,792 x10 ⁻⁶
Page	0,997	3,284x10 ⁻³	1,138	-	-
Henderson e Pabis	0,996	7,151x10 ⁻³	-	1,064	-
Newton	0,992	6,732 x10 ⁻³	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2021).

Sousa et.al. (2021) secaram resíduos de jaca em forno micro-ondas à potência nominal de 700W e, dentre os modelos testados, o de Page foi o que apresentou menor desvio quadrático e maior R², superior a 0,9990.

Figura 7 – Ajuste dos parâmetros para P = 1600W.

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos para P = 1600W

Modelo	R ²	k	n	a	b
Wang e Sing	0,998	-	-	-4,821 x10 ⁻³	5,928 x10 ⁻⁶
Page	0,999	1,605x10 ⁻³	1,273	-	-
Henderson e Pabis	0,987	7,117x10 ⁻³	-	1,082	-
Newton	0,980	6,585x10 ⁻³	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2021).

Analisando todas as curvas obtidas no presente estudo, é possível notar que o processo apresentou comportamento esperado, mesmo que para diferentes condições de secagem, sendo possível observar a ocorrência de três períodos

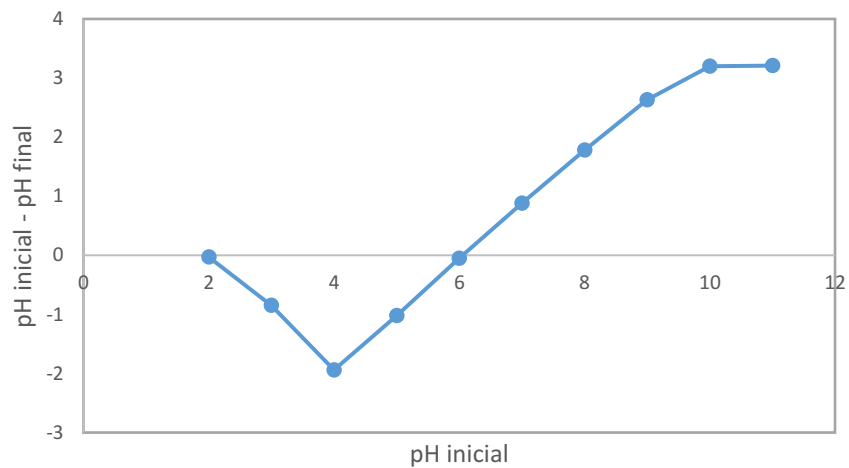
fundamentais da secagem: indução, taxa constante e taxa decrescente de acordo com as configurações das curvas obtidas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

5.2.1 Ponto de carga zero

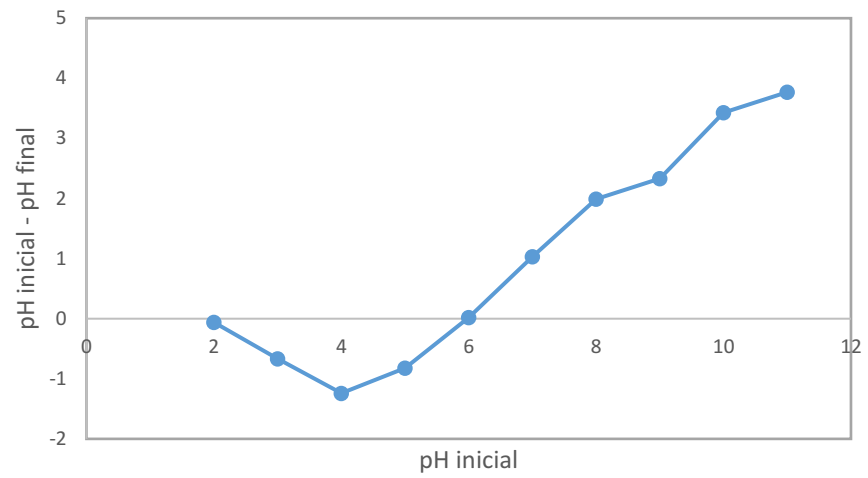
Nas figuras 8, 9, 10 e 11 estão representados o pH inicial *versus* pH inicial – pH final das soluções de NaCl 0,1 M e 0,01 M que permitem concluir qual valor de pH manteve-se inalterado, sendo este onde a curva cruza o eixo das abscissas.

Figura 8: pH inicial versus pH inicial – pH final para a solução de NaCl 0,01 N e biossorvente seco em estufa a 80 °C.



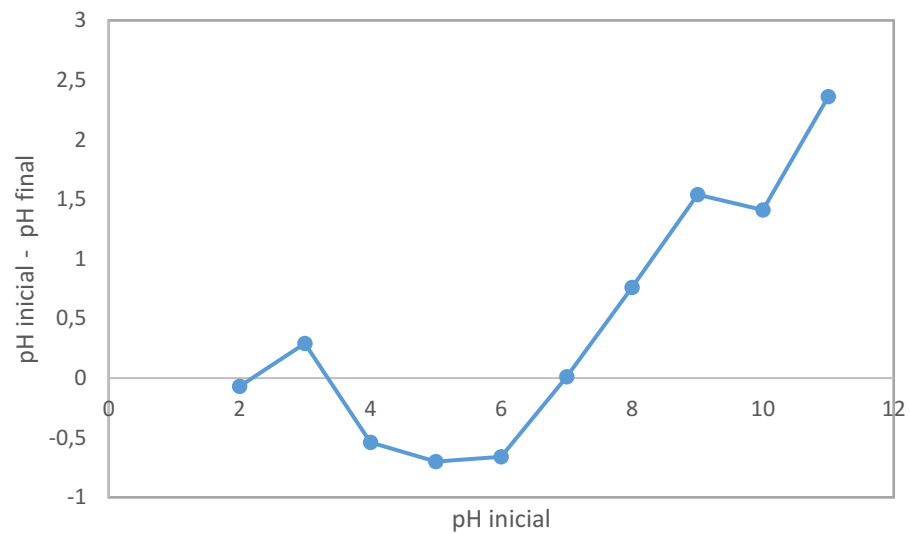
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 9 – pH inicial versus pH inicial – pH final para a solução de NaCl 0,1N e biossorvente seco em estufa a 80 °C.



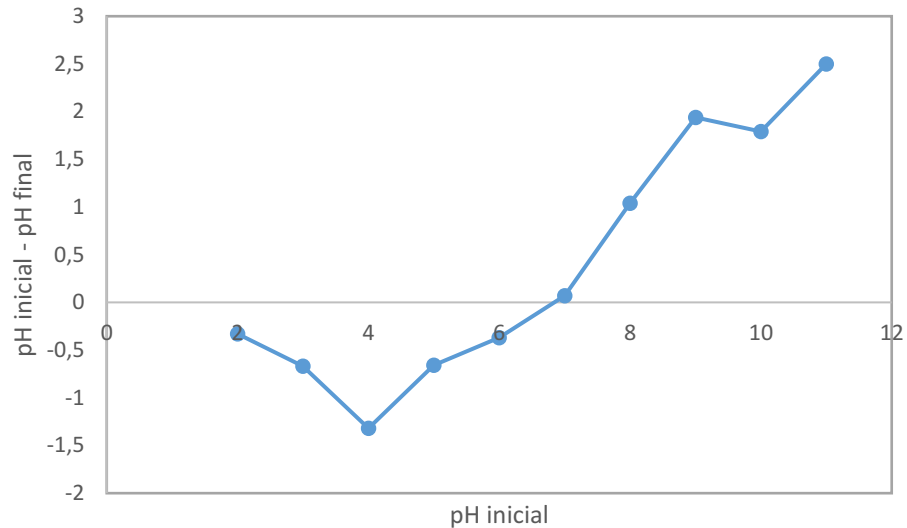
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 10 – pH inicial versus pH inicial – pH final para a solução de NaCl 0,01N e biossorvente seco em micro-ondas a 800W.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 11 – pH inicial versus pH inicial – pH final para a solução de NaCl 0,1N e biossorvente seco em micro-ondas a 800W



Fonte: Autoria própria (2021).

Portanto, foi possível concluir que, para os testes feitos com o bagaço de malte seco em estufa, o ponto de carga zero se deu em pH 6,0. Já para o bagaço seco em micro-ondas, o pH manteve-se constante em 7,0, sugerindo que a superfície do biossorvente se alterou de acordo com o tipo de secagem empregado.

O fato de a adsorção depender diretamente do pH do meio justifica a eficiência da adsorção, pois afeta a carga superficial do adsorvente e o seu grau de ionização. Para tanto, o ponto de carga zero é um fator importante para predizer se determinado adsorvente é eficaz na remoção de materiais aniônicos ou de materiais catiônicos, pois reflete na interação eletrostática adsorvente-adsorvato (OLIVEIRA et.al., 2018). Quando o pH de uma solução líquida encontra-se abaixo do ponto de carga zero do sólido que é posto em contato com ela, a superfície desse sólido será carregada positivamente e a superfície balanceará as cargas positivas adsorvendo um grande número de ânions, ou seja, as soluções com materiais aniônicos serão mais favoráveis à adsorção. O mesmo acontece para o oposto, quando a solução líquida apresentar pH acima do ponto de carga zero do sólido, este adsorverá, preferencialmente, cátions (MAZETTO et.al., 2017).

A partir da análise do ponto de carga zero, nesse caso, entre 6,0 e 7,0, a expectativa era de que a adsorção fosse favorecida quando em pH ácido, ou seja,

abaixo do ponto de carga zero, visto que o Neolan Preto WA trata-se de um corante aniônico. No entanto, um estudo feito por Franciskievicz (2018) constatou que a remoção de corante para os valores de pH de 2,0; 4,0 e 8,0 resultou em valores muito próximos, de 87,9; 88,3 e 90,1%, respectivamente. Esse desempenho pode ser atribuído à presença de algum grupo funcional específico na superfície do material bioissorvente, fazendo com que adsorção do corante utilizado, em pH 8,0, seja igualmente favorecida.

Estudos feitos por Mazetto et.al. (2017), Franciskievicz (2018), Silva (2019), Delgobo e Correa (2019) obtiveram valores similares para o ponto de carga zero (pH_{pcz}) do bagaço de malte. Os resultados estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados de ensaios de pH_{pcz} .

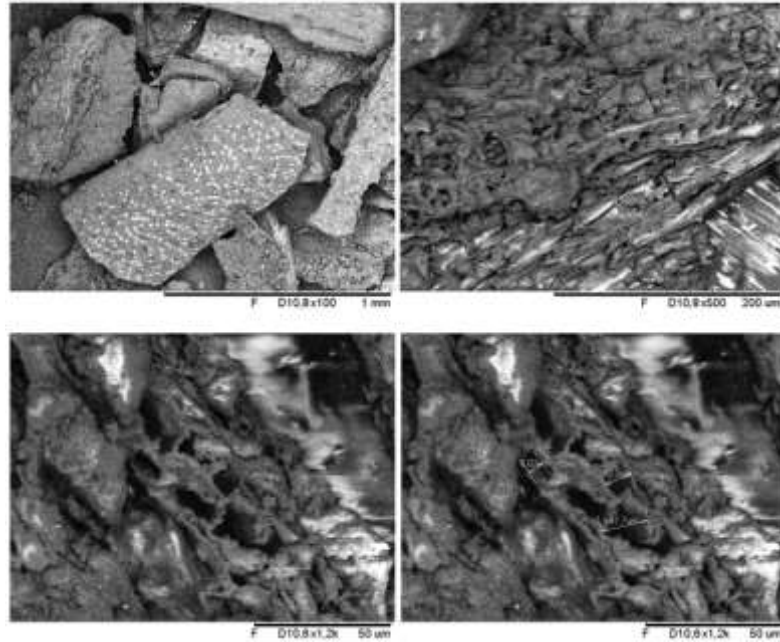
Autor	pH_{pcz}
Mazetto et.al. (2017)	6,65
Franciskievicz (2018)	6,0
Silva (2019)	6,01
Delgobo e Correa (2019)	6,0

Fonte: Autoria própria (2021).

5.2.2 Morfologia (MEV)

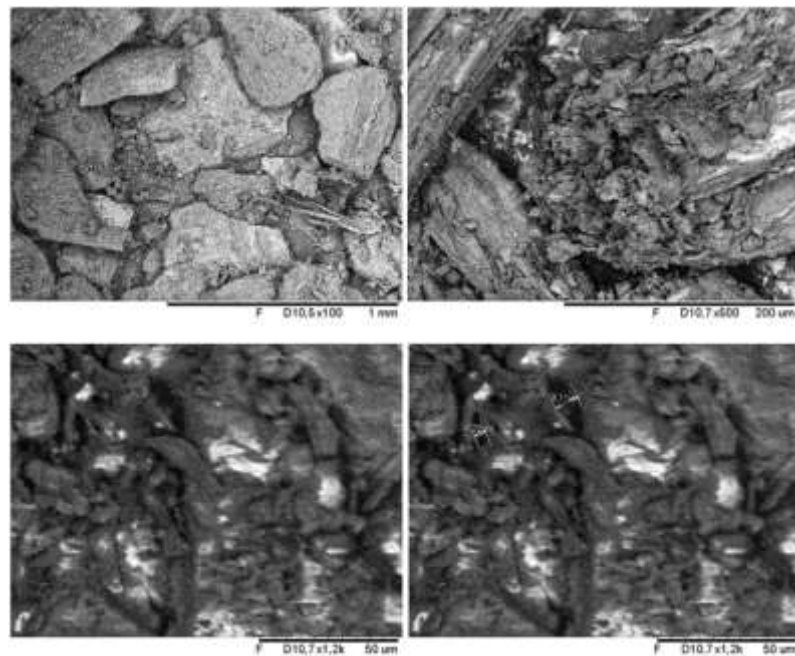
As análises utilizando a Microscopia de Varredura (MEV) tiveram como objetivo determinar as características da fibra de bagaço de malte quanto à morfologia e aspecto da superfície. As micrografias com aumentos de 100, 500 e 1200 vezes estão dispostas nas Figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17.

Figura 12 – Micrografia do bagaço de malte seco em estufa à 50 °C



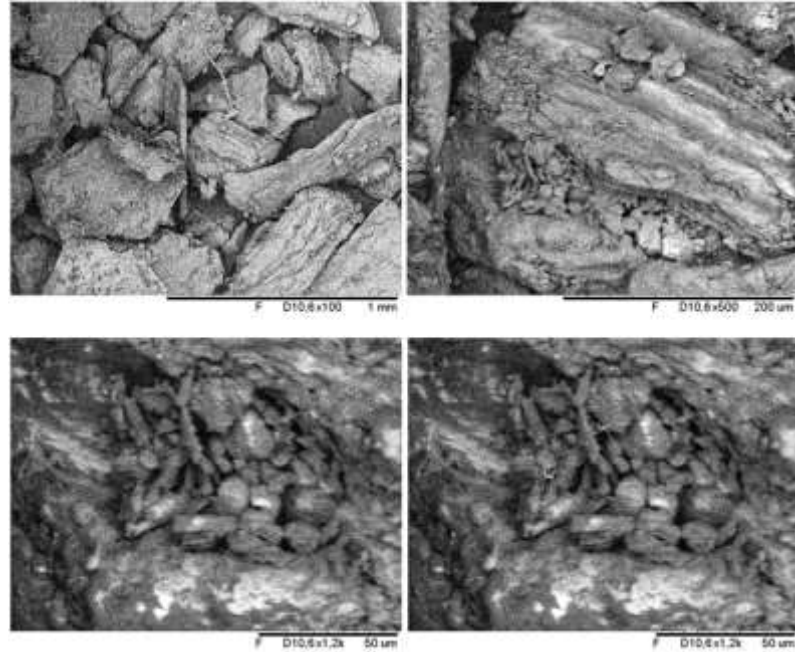
Fonte: Aatoria própria (2021).

Figura 13 – Micrografia do bagaço de malte seco em estufa à 80 °C



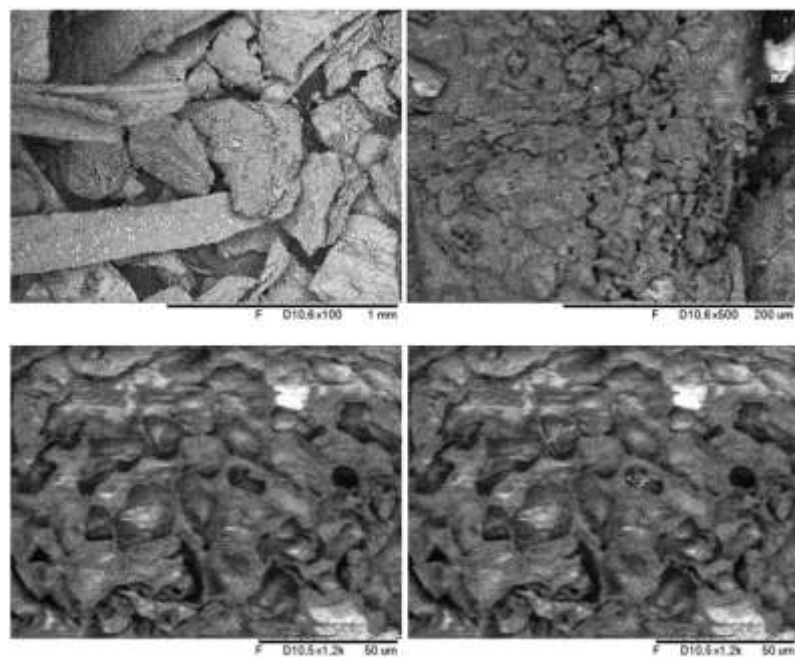
Fonte: Aatoria própria (2021).

Figura 14 – Micrografia do bagaço de malte seco em estufa à 110 °C



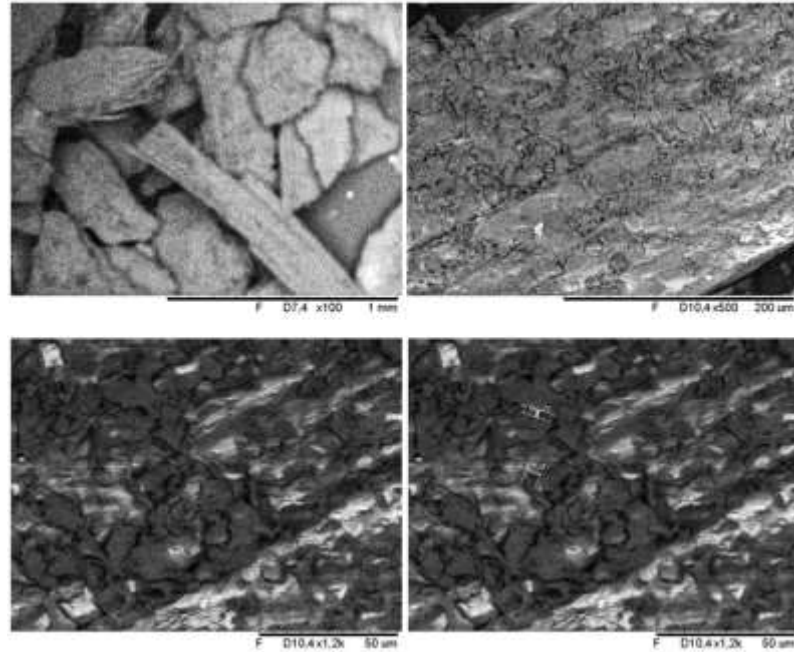
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 15 – Micrografia do bagaço de malte seco em micro-ondas à 320 W



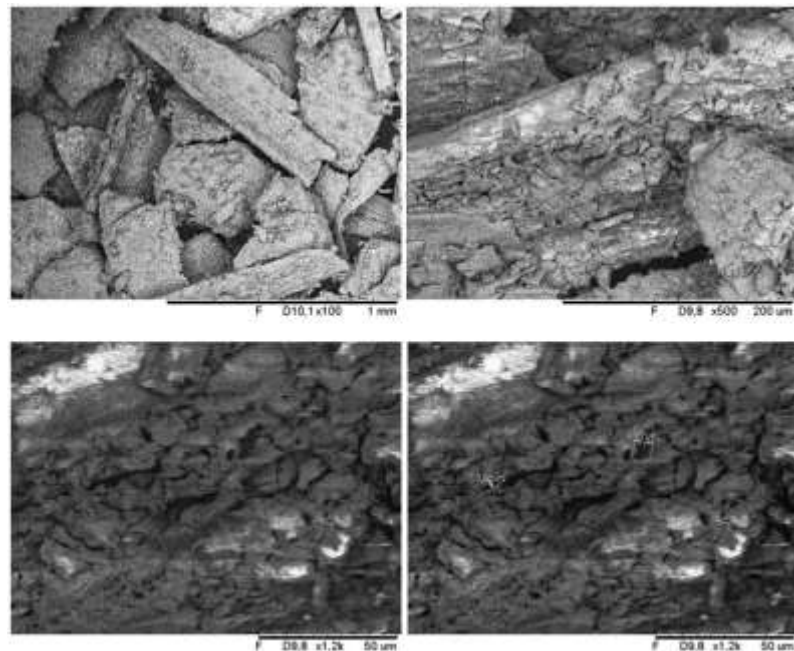
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 16 – Micrografia do bagaço de malte seco em micro-ondas à 800 W



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 17 – Micrografia do bagaço de malte seco em micro-ondas à 1600 W



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir do aumento de 1200 vezes, foi possível identificar tamanhos de poros menores e maiores, bem como medi-los para que o material pudesse ter sua morfologia avaliada. Os valores estão dispostos na Tabela 12:

Tabela 12 – Medidas dos poros obtidas com a MEV.

Figura	d₁ (µm)	d₂ (µm)
12	6,02	10,2
13	4,28	9,11
14	2,91	5,74
15	4,08	11,7
16	2,80	5,47
17	3,68	6,67

Fonte: Autoria própria (2021).

Percebe-se que as amostras secas das Figuras 14, 16 e 17, ou seja, secas à 110 °C, 800W e 1600W, respectivamente, apresentaram tamanhos de poros menores e superfície mais rugosa. Já as amostras 12 e 15, que foram secas à temperatura e potência mais brandas (50 °C e 320W) apresentaram poros maiores e mais definidos, além de ter uma faixa mais ampla de distribuição de tamanho dos poros. A superfície de contato do bagaço de malte, para as 6 situações, mostrou-se heterogênea e irregular. Durante a secagem há remoção de água do material, que gera um desequilíbrio entre as pressões interna e externa, fazendo com que o material se contraia devido à geração de tensões externas, causando alterações na forma do material (MAYOR E SERENO, 2004). Segundo Raghavan e Silveira (2001), apesar do produto seco sob potências de micro-ondas mais elevadas ter sua cinética de secagem bastante acelerada, o resultado é um produto que apresenta maior encolhimento em relação à secagem em potências menores, semelhante ao resultado encontrado neste trabalho.

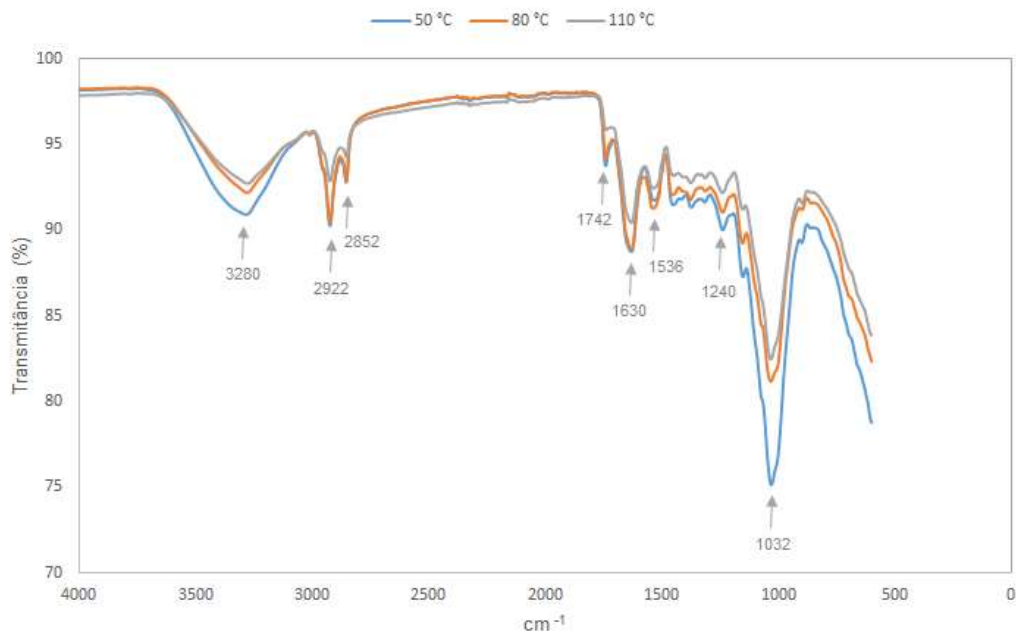
No geral, um sistema que contém poros maiores não contribui significativamente para a área superficial do sólido, mas, por outro lado, faz com que a capacidade máxima do adsorvente seja atingida mais rapidamente, pois poros maiores possibilitam um transporte mais acelerado no caso do transporte intraparticular ser predominante. No caso de poros muito menores, que ocupam uma fração considerável da área superficial, não significa que toda a superfície esteja disponível, pois esses poros não são acessíveis para moléculas grandes (FRANCISKI, 2018).

5.2.3 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 18 e 19 foram geradas com os dados obtidos através da Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os picos foram identificados e rotulados para serem relacionados aos grupos funcionais presentes na superfície do bagaço de malte.

Analisando os espectros das figuras, é possível identificar que todas as amostras possuem picos localizados em comprimentos de onda muito similares, porém com intensidades variadas. Por se tratar de um material lignocelulósico, as fibras do bagaço de malte são compostas principalmente por celulose e lignina. Um estudo de caracterização feito por Massardi et.al. (2020) caracterizaram quimicamente o bagaço de malte e constataram que a composição da massa seca é de, aproximadamente, 16% de celulose, 30% de hemicelulose, 20,8% de lignina, 21,2% de proteínas e o restante de extrativos e cinzas.

Figura 18 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o bagaço de malte seco em estufa.



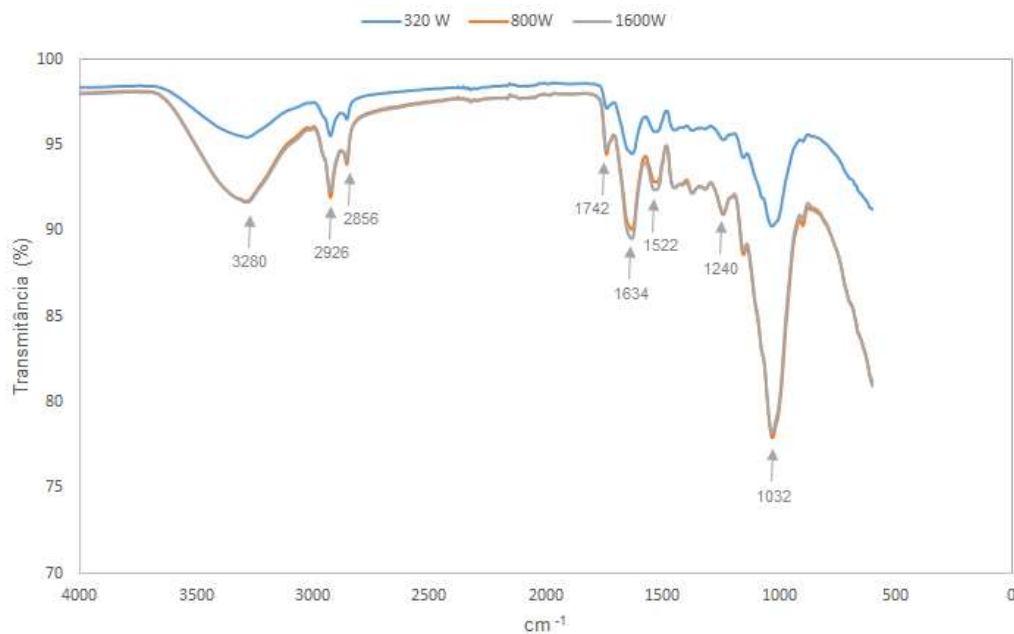
Fonte: Autoria própria (2021)

Averiguando a Figura 18, percebe-se que, com o aumento da temperatura, há certa degradação de grupos carbonila (C=O) de anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina, representado pelo pico com comprimento de onda de 1742 cm^{-1} . Contudo, pelo fato da lignina se decompor totalmente entre 190 °C e 360 °C, observa-

se apenas que há diminuição de sua concentração, continuando presente nas amostras cujas temperaturas de secagem utilizadas foram maiores, porém em menor quantidade devido à sua parcial degradação.

Na figura 19, percebe-se a redução do pico localizado em 3280 cm^{-1} para potências mais elevadas, essa diminuição pode ser entendida como a degradação de grupos hidroxila e amina ocasionadas pelo processo térmico. O mesmo pode ser observado para o comprimento entre as bandas de 1000 e 1200 cm^{-1} , nesse caso o pico situado em 1032 cm^{-1} , que teve sua intensidade diminuída para potências de micro-ondas maiores, sugerindo que houve degradação de celulose e hemicelulose, uma vez que o grupo listado está presente na composição de ambas.

Figura 19 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o bagaço de malte seco em micro-ondas.



Fonte: Autoria própria (2021)

Os números de onda de cada um dos picos identificados nas figuras, bem como seus respectivos grupos funcionais correspondentes, estão dispostos na Tabela 13:

Tabela 13 – Relação entre comprimento de onda e grupos funcionais presentes nas amostras de bagaço de malte.

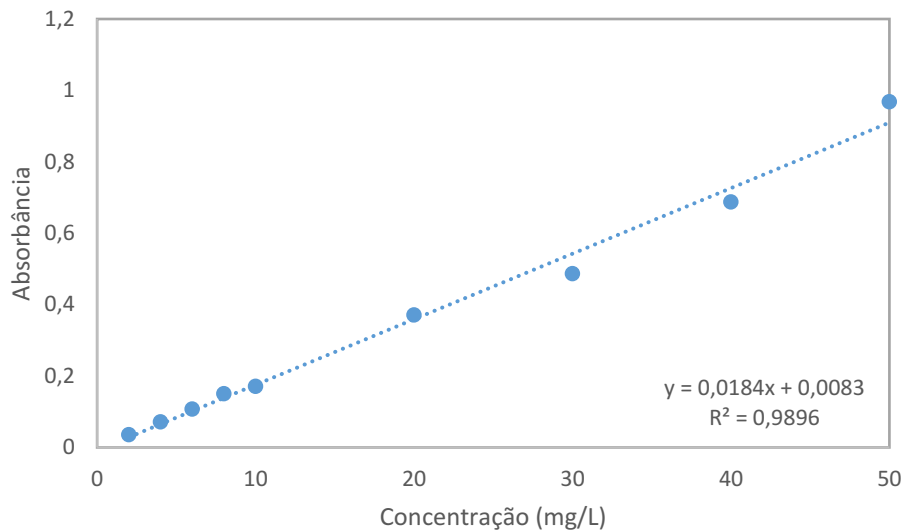
Número de onda (cm⁻¹)	Característica	Referência
3280	Estiramento de hidroxilas (-OH) associadas a materiais celulósicos em água, álcool e fenóis	Borél (2018).
2926 e 2922	Estiramento de grupos metila e metileno (-CH ₃ e -CH ₂) do esqueleto aromático em lignina	Borél (2018); Filho et.al. (2020).
2856 e 2852	Estiramento de metileno (-CH ₂) presentes na celulose	Hoi e Martincigh (2013).
1742	Grupos carbonila (C=O) de anéis aromáticos encontrados na lignina	Ferraz et al. (2015); Borél (2018).
1634 e 1630	Grupo C=C em alcenos, aminas e cetonas insaturadas	Borél (2018).
1536 e 1522	Vibração do grupo C=C presente no anel aromático da lignina	Sheltami et.al. (2012).
1240	Vibrações C-H em celulose	Borél (2018).
1032	Estiramento da ligação C-O	Ma et.al. (2016).

Fonte: Autoria própria (2021).

5.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração bem como a equação da reta e o coeficiente de correlação para o comprimento de onda $\lambda = 566,5$ nm e pH 8,0 podem ser verificados na Figura 20:

Figura 20 – Curva de calibração e equação da reta para o corante Neolan Preto WA



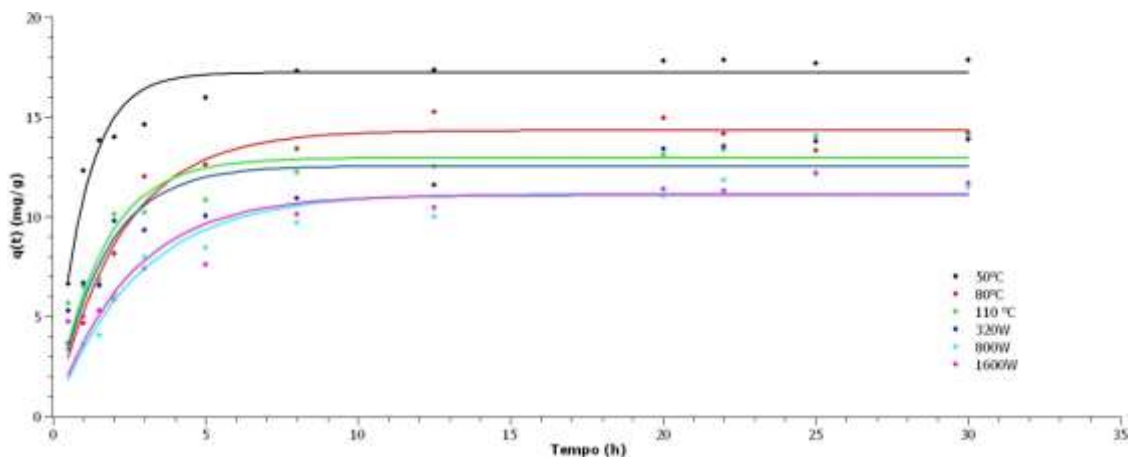
Fonte: Autoria própria (2021).

É possível observar que o coeficiente de correlação apresentou valor entre 0,9 e 1, tornando a equação obtida adequada para obter as concentrações de corante nos testes consequentes.

5.4 TESTE CINÉTICO

Os dados experimentais obtidos no teste cinético foram ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem utilizando a equação 3.3, como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a biossorção do corante Neolan Preto WA para amostras de bagaço de malte com diferentes parâmetros de secagem



Fonte: Autoria própria (2021).

Os parâmetros obtidos por meio do ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem e seus respectivos coeficientes de correlação podem ser visualizados na Tabela 14.

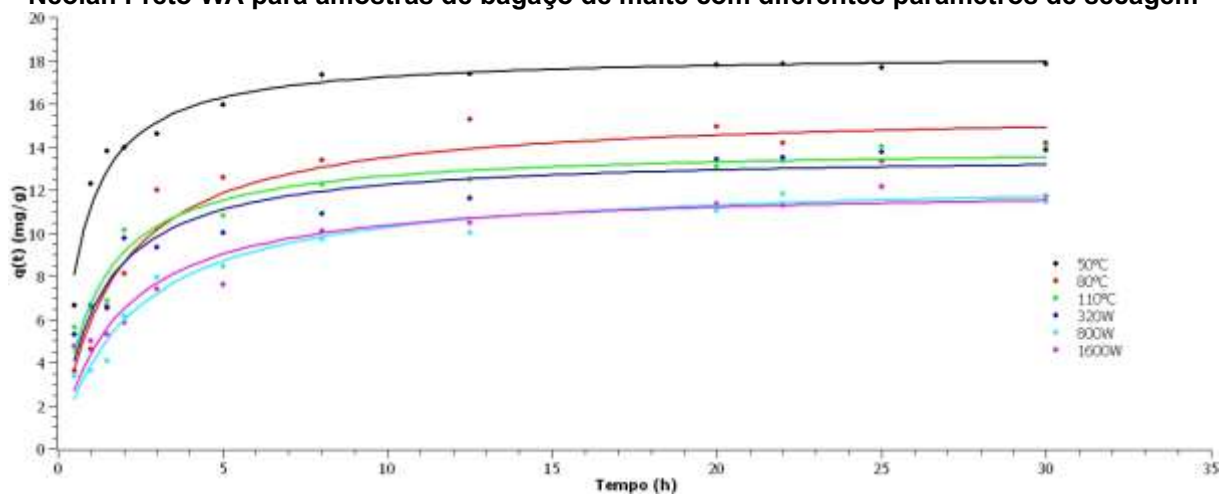
Tabela 14 - Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para biossorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte seco em seis condições diferentes de secagem.

Secagem	q_e exp. (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1	R^2
50 °C	17,862	17,222 ± 0,344	1,012 ± 0,096	0,928
80°C	14,188	14,320 ± 0,316	0,456 ± 0,038	0,969
110 °C	14,036	12,950 ± 0,443	0,643 ± 0,090	0,870
320W	13,862	12,540 ± 0,557	0,617 ± 0,111	0,800
800W	11,471	11,154 ± 0,369	0,363 ± 0,044	0,939
1600W	11,699	11,082 ± 0,530	0,407 ± 0,073	0,828

Fonte: Autoria própria (2021).

A fim de se obter uma comparação que possibilita ter conhecimento sobre o comportamento cinético do estudo, os mesmos dados foram ajustados, também, ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, por meio da equação 3.4. O resultado pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 – Ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a biossorção do corante Neolan Preto WA para amostras de bagaço de malte com diferentes parâmetros de secagem



Fonte: Autoria própria (2021).

Os parâmetros obtidos por meio do ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e seus respectivos coeficientes de correlação podem ser visualizados na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para biossorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte seco em seis condições diferentes de secagem.

Secagem	q_e exp. (mg/g)	q_e (mg/g)	k_2	R^2
50 °C	17,862	18,337 ± 0,311	0,086 ± 0,009	0,962
80°C	14,188	15,747 ± 0,613	0,038 ± 0,007	0,939
110 °C	14,036	14,008 ± 0,377	0,066 ± 0,010	0,944
320W	13,862	13,685 ± 0,489	0,062 ± 0,012	0,911
800W	11,471	12,551 ± 0,398	0,036 ± 0,006	0,966
1600W	11,699	12,195 ± 0,514	0,046 ± 0,010	0,914

Fonte: Autoria própria (2021).

Quanto à capacidade de adsorção experimental, pode-se observar que os dois modelos se aproximaram muito dos valores obtidos experimentalmente para todas as amostras. Porém, de modo geral, observa-se que os dados se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, apresentando $R^2 > 0,9$ para todas as condições de secagem do biossorvente.

Com isso, pode-se presumir que o mecanismo que controla a biossorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte é a quimiossorção. Ou seja, é um processo de adsorção química, no qual há compartilhamento de carga, por meio formação de ligações químicas entre as moléculas, entre adsorvente e adsorvato.

Logo, devido ao modelo de pseudo-segunda ordem evidenciar o compartilhamento de carga entre o adsorvente e o adsorvato, pode-se presumir que a biossorção do corante Neolan Preto WA utilizando bagaço de malte como biossorvente foi um processo controlado pela quimiossorção.

Franciskiewicz (2018) também obteve melhor ajuste ao utilizar o modelo de pseudo-segunda ordem para investigar a biossorção do corante Neolan Preto WA utilizando bagaço de malte. A capacidade de adsorção no equilíbrio encontrada pelo autor foi de 15,46 mg/g para o bagaço de malte seco à 60 °C.

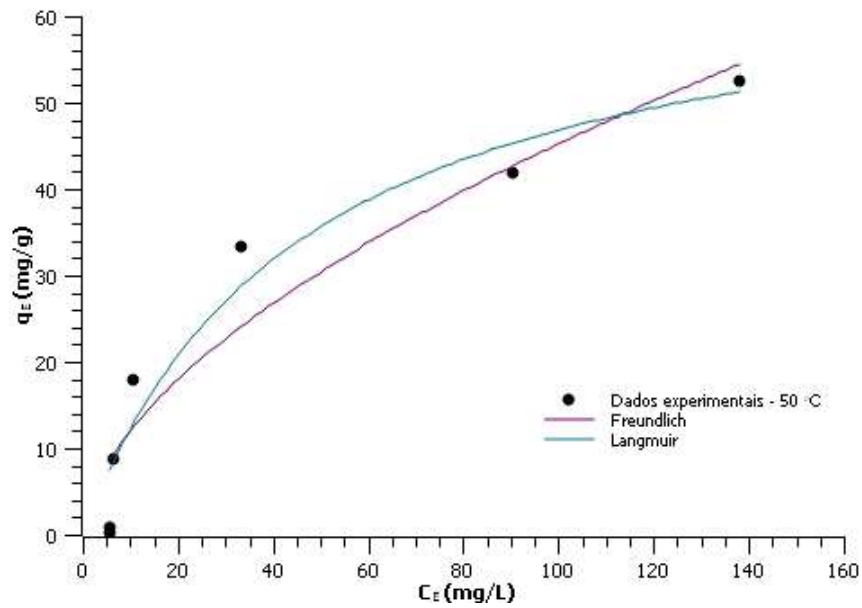
Da mesma forma, Arriel et.al. (2019) estudaram a adsorção do corante reativo azul BF-5G em bagaço de malte bruto e lavado e obtiveram melhor ajuste utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem para os dois bioissorventes.

Por meio dos dados obtidos, é possível observar que o aumento da temperatura ou da potência de secagem ocasionam a diminuição da concentração de equilíbrio no sólido para a mesma concentração inicial de corante. Isso pode ser explicado devido a, embora o tempo de secagem seja acelerado com a aplicação de potências e temperaturas mais elevadas, o produto seco apresenta maior encolhimento em relação a condições de secagem mais brandas. Esse fenômeno pode ser constatado através da análise por Microscopia de Varredura – MEV – constada na seção 5.2.2 deste estudo. Esse fator influencia diretamente na área superficial do bioissorvente e, conseqüentemente, influencia na capacidade de adsorção do mesmo.

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

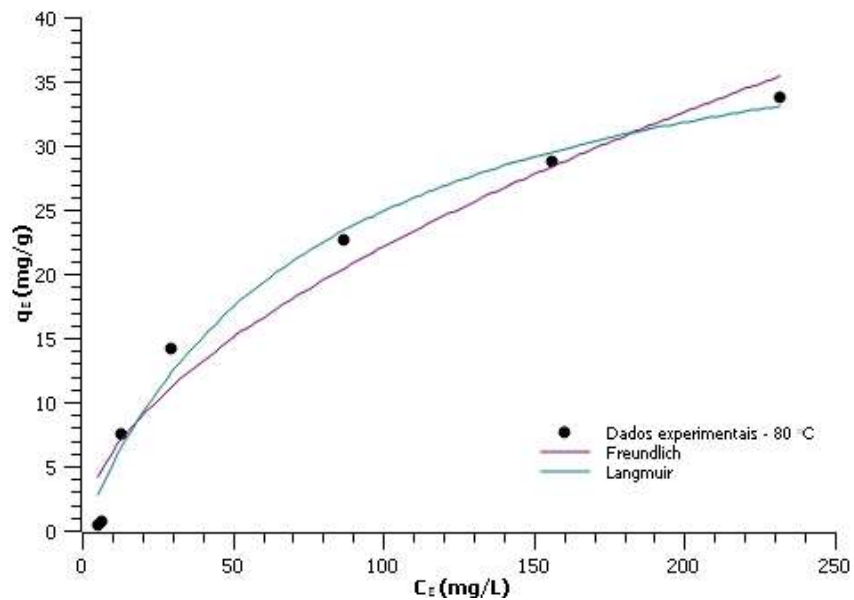
As isotermas relacionam a capacidade de remoção do adsorvato pelo adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida. Nas figuras 23 a 28 estão representados os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente para cada condição de secagem do bioissorvente.

Figura 23 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em estufa à 50 °C como bioissorvente.



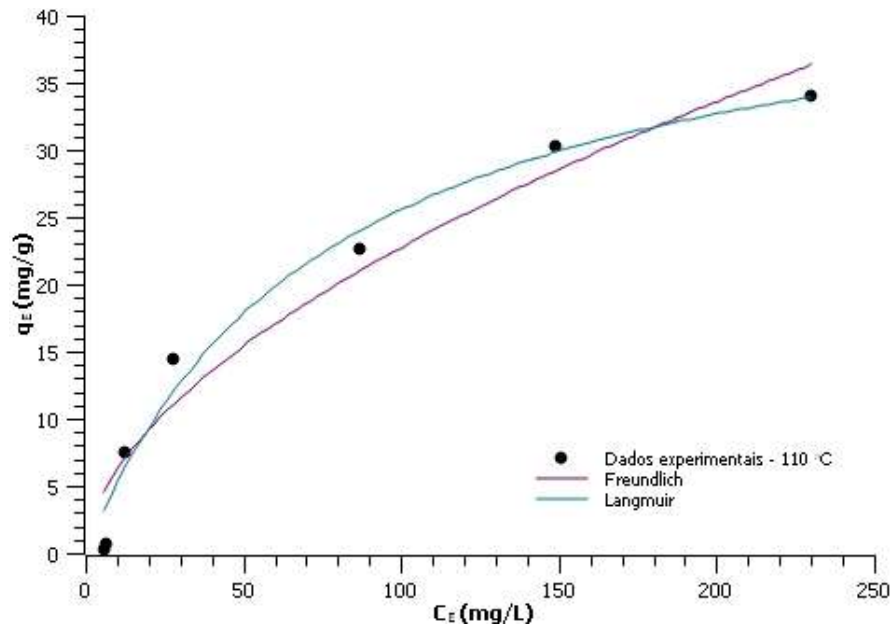
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 24 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em estufa à 80 °C como bioissorvente.



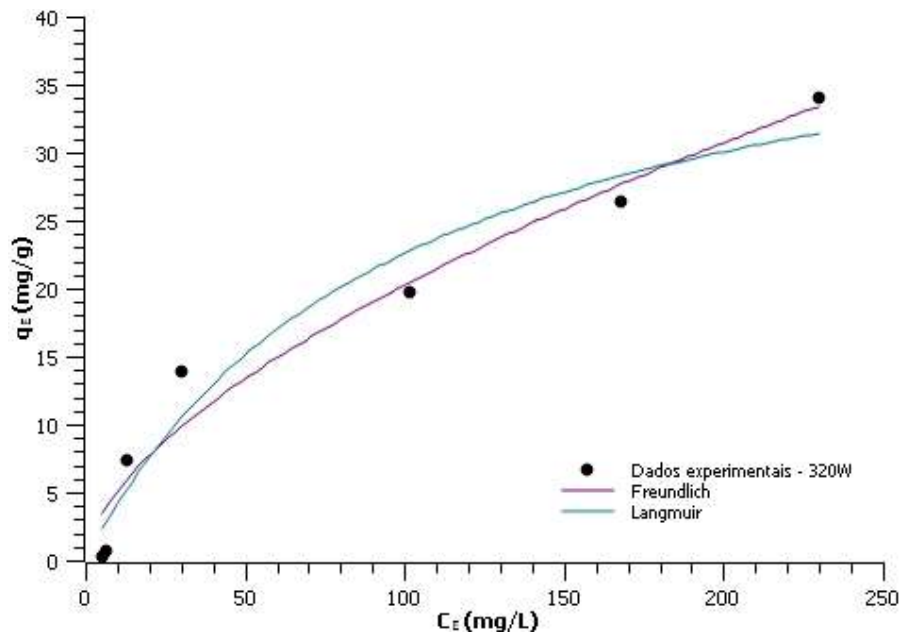
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 25 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em estufa à 110 °C como bioissorvente.



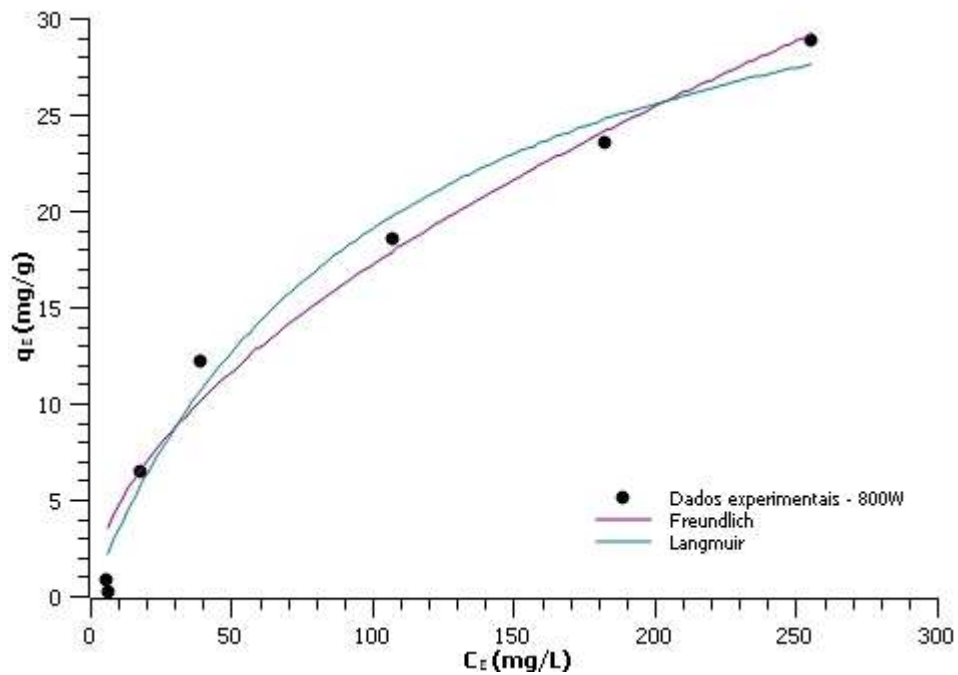
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 26 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em micro-ondas à 320 W como bioissorvente



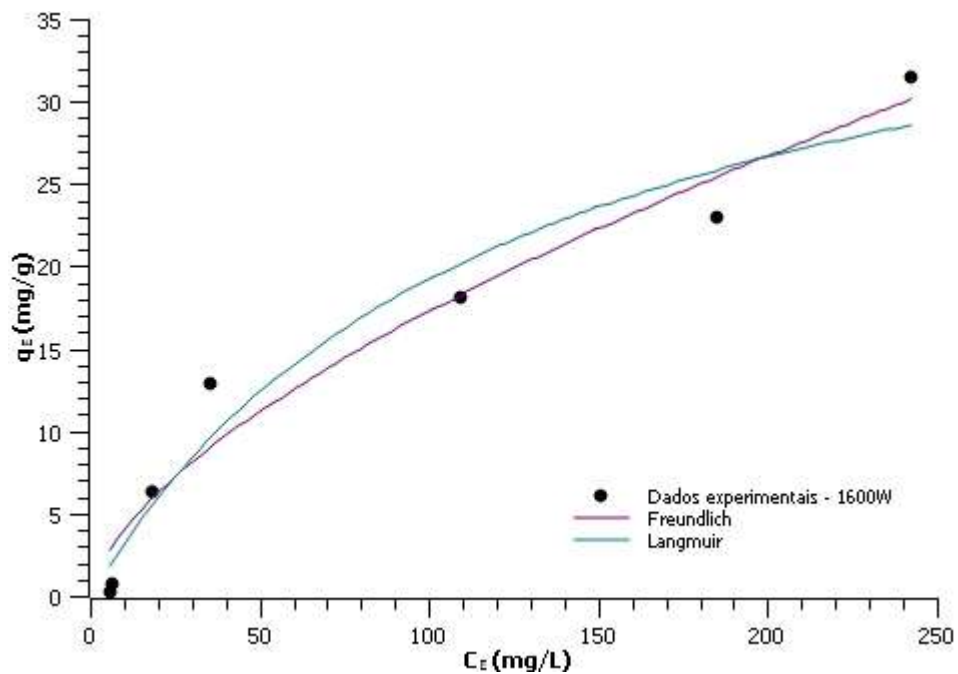
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 27 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em micro-ondas à 800 W como bioissorvente.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 28 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de malte seco em micro-ondas à 1600 W como bioissorvente.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os parâmetros obtidos por meio do ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação podem ser visualizados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para bioadsorção do corante Neolan Preto WA pelo bagaço de malte seco em seis condições diferentes de secagem.

Secagem	Isoterma	Parâmetros	R ²
50 °C	Langmuir	$q_{\max} = 68,242 \pm 12,152$ $K_L = 0,022 \pm 0,007$	0,938
	Freundlich	$K_F = 3,216 \pm 1,734$ $n = 1,742 \pm 0,362$	0,900
80 °C	Langmuir	$q_{\max} = 44,062 \pm 4,604$ $K_L = 0,013 \pm 0,003$	0,981
	Freundlich	$K_F = 1,659 \pm 0,699$ $n = 1,780 \pm 0,266$	0,954
110 °C	Langmuir	$q_{\max} = 45,349 \pm 5,412$ $K_L = 0,013 \pm 0,004$	0,976
	Freundlich	$K_F = 1,690 \pm 0,768$ $n = 1,772 \pm 0,297$	0,946
320W	Langmuir	$q_{\max} = 44,852 \pm 0,005$ $K_L = 0,010 \pm 0,005$	0,959
	Freundlich	$K_F = 1,267 \pm 0,578$ $n = 1,662 \pm 0,248$	0,956
800W	Langmuir	$q_{\max} = 38,780 \pm 4,656$ $K_L = 0,010 \pm 0,003$	0,980
	Freundlich	$K_F = 1,281 \pm 0,474$ $n = 1,774 \pm 0,226$	0,972
1600W	Langmuir	$q_{\max} = 43,355 \pm 0,298$ $K_L = 0,008 \pm 0,004$	0,957
	Freundlich	$K_F = 0,953 \pm 0,479$ $n = 1,590 \pm 0,246$	0,955

Fonte: Autoria própria (2021).

Com base nos dados apresentados, é possível concluir que o melhor ajuste foi dado pelo modelo de Langmuir, embora o modelo de Freundlich também tenha fornecido valores satisfatórios para o coeficiente de correlação, R². Segundo a literatura, o modelo de Langmuir assume que o processo de adsorção é ideal quando em monocomponente, ou seja, os sítios ativos são uniformemente distribuídos

fazendo com que as moléculas de corante se depositem sem interagir umas com as outras resultando, então, em uma monocamada e superfície homogênea no biossorvente (PIETROBELLI, 2012).

Ao analisar as Figuras de 23 a 28 percebe-se que as isotermas possuem configuração convexa indicando que a adsorção é favorável pois, mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato, pode ser extraída uma quantidade relativamente alta de corante. Além da convexidade das isotermas, o valor do parâmetro n da isoterma de Freundlich ser acima de 1 também indica que a adsorção é favorável (CURBELO, 2002). No caso do modelo de Langmuir, além da capacidade máxima de adsorção, a isoterma fornece a constante de adsorção de Langmuir, K_L , que representa o quão afim são adsorvente e adsorvato.

No entanto, apesar de todos os ajustes se mostrarem favoráveis à adsorção, nota-se que os ensaios que utilizaram bagaço de malte seco em estufa apresentaram os maiores valores para a capacidade máxima de adsorção, como evidenciado pelos demais resultados. Isso pode ser explicado pelo fato de que as amostras secas através desse método apresentaram superfície mais porosa, de acordo com os resultados fornecidos pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e menor degradação de grupos funcionais, quando comparadas às amostras secas em micro-ondas.

Estudos feitos por Franciskievicz (2018), Rafael (2016) e Zanutto e Silva (2016) utilizaram bagaço de malte para adsorver os corantes Neolan Preto WA, Preto Reafix Super 2R e Amarelo Reafix B2R, respectivamente, e obtiveram, da mesma forma, os melhores ajustes para o modelo de isoterma de Langmuir. Os valores para q_{max} e K_L obtidos por eles estão dispostos na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na adsorção de diferentes corantes por bagaço de malte.

Autor	Corante	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
Franciskievicz (2018)	Neolan Preto WA	64,34	0,0095
Rafael (2016)	Preto Reafix Super 2R	40,16	0,1336
Zanutto e Silva (2016)	Amarelo Reafix B2R	53,76	0,1021

Fonte: Autoria própria (2021)

Percebe-se, portanto, que os valores encontrados para os mesmos parâmetros no presente estudo estão dentro do intervalo encontrado para os valores obtidos em outros estudos. Deve ser levado em consideração os diferentes tratamentos preliminares dados ao bagaço de malte como, por exemplo, tipo de secagem empregado, que ocasionaram variações nesses coeficientes.

Ademais, comparando os grupos funcionais encontrados nas amostras secas em estufa e micro-ondas por meio da espectroscopia de infravermelho (FTIR) não foram identificadas diferenças significativas, portanto diferenças encontradas na capacidade de adsorção podem ser justificadas pelo tamanho dos poros e não pela ausência de grupos funcionais, ainda que a diferença de concentração dos mesmos pode ter exercido alguma influência no processo adsortivo.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a influência que o tipo de secagem do bagaço de malte exerce na adsorção do corante Neolan Preto WA.

A partir dos ensaios de secagem foi possível ajustar os dados obtidos nas secagens por estufa e micro-ondas aos modelos de cinética de secagem, sendo que o de Page mostrou-se mais eficaz para quantificar a razão de umidade em função do tempo de secagem.

Ao avaliar o ponto de carga zero do material, notou-se que, quando seco em micro-ondas, o bagaço de malte teve o seu pH superficial alterado, passando de 6,0 quando seco em estufa, para 7,0 quando utilizado o outro método.

A caracterização por MEV e FTIR mostrou-se determinante. Quanto ao tamanho de poros, a temperatura pode ser relacionada inversamente aos tamanhos encontrados nas amostras. No caso da potência, o valor mediano foi o que apresentou valores menores para tamanho de poro, enquanto a menor potência apresentou os maiores tamanhos de poros, sugerindo menor encolhimento do sólido. Já a análise FTIR evidenciou que altas potências de micro-ondas degradam grupos funcionais importantes presentes no bagaço de malte, tais como lignina e celulose.

Do ponto de vista cinético, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos experimentalmente, pois apresentou os valores para o coeficiente de correlação mais próximos de 1. Além disso, os parâmetros cinéticos encontrados nos ajustes, quando comparados aos obtidos no experimento, se mostraram coerentes e de acordo com a literatura.

A isoterma de Langmuir foi o modelo que descreveu mais adequadamente o comportamento de equilíbrio dos testes. Com isso, foi possível quantificar a capacidade máxima de adsorção pelo bagaço de malte seco em cada uma das condições estudadas. Analisando os parâmetros obtidos por esse modelo, pode-se dizer que o bagaço de malte apresenta boa capacidade de adsorção e satisfatória afinidade com o corante utilizado.

De maneira geral, os ensaios utilizando o biossorvente seco em micro-ondas se mostraram menos promissores em relação à remoção do corante, sugerindo que a agitação das moléculas de água, fato primordial do método, altera propriedades inerentes à adsorção, sendo elas tamanho e distribuição de poros ou grupos

funcionais presentes na superfície do sólido que interferem diretamente na interação adsorvente-adsorvato. Portanto, sugere-se a secagem em estufa como pré-tratamento para o bagaço de malte como biossorvente.

Os resultados angariados mostram que a técnica de adsorção utilizando material biológico – biossorção – mostra-se muito promissora, uma vez que, além da satisfatória quantidade de corante removido, auxilia também no melhor gerenciamento de resíduos provenientes das indústrias. Sendo o bagaço de malte o maior constituinte dos subprodutos gerados na indústria cervejeira – cerca de 85% -, o presente estudo apresenta uma proposta tecnológica para o aproveitamento desse tipo de material.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como no presente trabalho as melhores condições de preparo do bagaço de malte foram obtidas com a secagem entre 50 e 80°C, sugere-se investigar a secagem nessa faixa de temperaturas, incluindo mais pontos entre elas, para buscar qual a temperatura ótima de secagem produz o bagaço que fornece a maior remoção de corante.

Investigar, na literatura, modelos matemáticos que contemplem as características do fenômeno de secagem por micro-ondas.

Testar a metodologia deste trabalho para outros efluentes, a fim de verificar se a forma de pré-tratamento de secagem na afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, p.349-353, 1999.
- ANDRADE, E. T. de; BORÉM, F. M.; HARDOIM, P. R. **Cinética de secagem do café cereja, bóia e cereja desmucilado, em quatro diferentes tipos de terreiros.** Revista Brasileira de Armazenamento – Especial Café, Viçosa, v. 1, n. 7, p. 37-43, 2003.
- AQUARONE, E. et al. **Biotecnologia industrial.** São Paulo: Editora BlücherLtda, 2001. v. 4.
- ARAUJO, W. D., GONELI, A. L. D., CORRÊA, P. C., HARTMANN, C. P., MARTINS, E. A. S. Mathematical modelling of thin-layer drying in peanut fruit. **Revista Ciência Agronômica**, p. 448-457. 2017.
- ARRIEL, L. F. P.; COSTA, F. M. A. S.; SEOLATTO, A. A.; FREITAS, F. F. Adsorção do corante reativo azul BF-5G em bagaço de malte bruto e lavado. **Brazilian Journal of Development.** v.5, n.10, p. 18496-18503. 2019.
- ASCHERI, D. P. R.; BURGER, M. C. DE M.; MALHEIROS, L. V.; OLIVEIRA, V. N. **Curvas de secagem e caracterização de hidrolisados de bagaço de cevada.** Universidade Estadual de Goiás. 2007.
- ATKINS, P; DE PAULA, J; **Físico - Química.** 8ª Edição, LTC, 2008.
- BATISTA, E. A. **Estudo do processo de secagem do resíduo de malte gerado na produção de cerveja.** Trabalho de Conclusão de Curso. (Bacharel em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.
- BORBA, C. E. et al. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa Qg e Amarelo Reativo 3R em carvão ativado. **Engvista**, v. 14, n. 2, p. 135–142, 2011.
- BORÉL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais.** Corpus, 2018.
- BOSHKOVA, I. ET. AL. **Assessment of efficiency of drying grain material using.** v. 1, n. 4, p. 33–37, 2019.
- BOURSCHEIDT, C. T.; OLIVEIRA, B. H.; SILVA, G. M. C. **Avaliação do resíduo do bagaço de malte na alimentação animal.** Anais do II ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, 2010.
- BROOKER, D.B., BAKKER-ARKEMA, F.W., HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds.** The AVI Publishing Company, 1992.

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

CATELAM, K. T. **Cinética de secagem e coeficiente de difusividade de pimentas malaguetas desidratadas em secador de leito fixo**. p. 1–8, 2005.

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de Secagem de Alimentos**. Embrapa. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2010.

CERVBRASIL. **Associação Brasileira da Indústria da Cerveja**. Disponível em: <<http://cervbrasil.org.br/paginas/index.php?page=dados-do-setor>>. Acesso em: 2 out. 2019.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica L.*) durante o processo de secagem. Revista Ceres, Viçosa. v.57, n.5, p. 595 – 601, 2010.

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

DECAREAU, R.V. & PETERSON, R.A. **Microwave processing and engineering**. Chichester : Ellis Horwood. p. 224. 1986.

ERLE, U. **The microwave processing of foods**. Cap. 8: Drying using microwave processing. Editado por Helmar Shubert e Marc Regier, CRC Press LLC, Flórida,EUA. 2005.

EVORA, M.C.; GONÇALEZ, O.L.; DUTRA, R.C.L.; DINIZ, M.F.; WIEBECK, H.; SILVA, L.G.A. **Comparação de técnicas FTIR de transmissão, reflexão e fotoacústica na análise de Poliamida-6, reciclada e irradiada**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº1, p. 60-68, 2002.

FERRAZ, A. I. et al. Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 5, p. 1591– 1602, 2015.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W. **Princípio das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FRANCISKI, M. A. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias para utilização como adsorvente do corante azul de metileno**. Universidade Federal de Santa Maria. 2018.

FRANCISKIEVICZ, A.C. **Remoção de corante por biossorvente em coluna de leito fixo: modelagem e simulação**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

GAVA, A. J. **Princípios de Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Nobel, 1994.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. Boston: Prentice Hall, p. 754-794, 1993.

GRAEBIN, O. G. **Secagem do bagaço de cana-de-açúcar e estudo de sua aplicação na remoção de metal pesado**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Toledo, 2014.

HOI, L. W. S.; MARTINCIGH, B. S. **Sugar cane plant fibres: separation and characterization**. *Industrial Crops and Products*: v. 47, p. 1-12, 2013.

JACKSON, S. et al. **Estudo da cinética de secagem do resíduo bagaço de malte e do resíduo de abacaxi**. v. 3, 2018.

JAIN, S. et al. A modified technique for fabrication of custom-made afterload brachytherapy appliance. **The Journal of Indian Prosthodontic Society**, v. 19, n. 1, p. 79–82, 2019.

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 tecnológica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012.

LOPES, F.J. **Estudo do fenômeno de encolhimento na secagem convectiva de abacaxi com aplicação de micro-ondas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campo de Goytacazes, RJ, Brasil. 2013.

LÓPES, C.R. et al. Estudo cinético desidratação caracterização do bagaço de malte resíduo da industria. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 3, p. 2697–2702, 2015.

MA, Z.; SUN, Q.; YE, J.; YAO, Q.; ZHAO, C. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 117, 116-124. 2016.

MASSARDI, M. M.; MASSINI, R. M. M.; SILVA, D. J. Caracterização química do bagaço de malte e avaliação de produtos de valor agregado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. v.6, n.1. 2020.

(MAPA) Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **As Cervejas Continuam a Crescer**. Jan. 2019. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pasta-publicacoes DIPOV/as-cervejas-continuam-a-crescer-pdf.pdf/view](http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pasta-publicacoes/DIPOV/as-cervejas-continuam-a-crescer-pdf.pdf/view)>. Acesso em: 25 out. 2019.

MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.373-386. 2004.

MAZETTO, I. A.; PARLADORE, D. F. S.; ZAPELÃO, K.; LIMA, R. C. A.; ANSCHAU, A. **Caracterização de biomassas de uva-do-japão e bagaço de malte como adsorventes através da análise do ponto de carga zero**. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. UFSCar – São Carlos – SP. 2017.

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, 2013.

MIRANDA, S. A.; SANTOS, K. G. **Produção de cebola desidratada em secador solar convectivo de bandeja**. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. 2020.

MOORE, W.J; **Físico – Química**. Tradução da 4ª Edição Americana, Edgard Blücher, 1972.

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

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l: s.n.]. 2014.

OLIVEIRA, A. P.; et al. **Use grape pomace as a biosorbent for the removal of the brown KROM KGT dye**. Bioresource Technology Reports, v. 2, p. 92-99, 2018.

OLIVEIRA, S. A. de. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

PARK, K. J. et al. **Estudo da secagem de caqui Giombo com encolhimento e sem encolhimento**. p. 71–86, 2004.

PARK, D. et al. **The past, present, and future trends of biosorption**. Biotechnology and Bioprocess Engineering. 15. p. 86-102. 2010.

PARK, D. et al. **Optimum condition for the removal of Cr(VI) or total Cr using dried leaves of Pinus densiflora**. Desalination. 271. p. 309-314. 2011.

PIETROBELLI, J. M. T. A. **Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita Egeria Densa**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) do Ministério do Meio Ambiente, Governo Federal. Disponível em <http://www.mma.gov.br/reuniao/dir1529/PNRS_consultaspublicas> Acesso em: 15 set. 2019.

- PRADO, M. E. T.; ALONSO, L. F. T.; PARK, K. J. **Shrinkage of dates (*Phoenix Dacylyfera L.*) during drying**. *Drying Technology*, New York, v. 18, n. 1 e 2, p. 295-310, 2000.
- RAFAEL, H. M. **Biossorção do corante têxtil Preto Reafix Super 2R com bagaço de malte**. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, 2016.
- RAGHAVAN, G. S. V. & SILVEIRA A. M. Shrinkage characteristics of strawberries osmotically dehydrated in combination with microwave drying. ***Drying Technology***, 19(2), p. 405-414, 2001.
- RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). ***Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais***, v. 12, n. 2, p. 171–178, 2010.
- ROSA, J. G. **Secagem de cenoura (*Daucus carota L.*) em micro-ondas**. 2010.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons: New York, 1984.
- SCHIFFMANN, R.F.. **Microwave and Dielectric Drying**. In: **Handbook of Industrial Drying**. 2^a ed. p. 345-372. New York, 1995.
- SHELTAMI, R. M. et al. **Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*)**. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 2, p. 772–779, 2012.
- SILVA, B.C. **Biossorção do corante Amarelo Reafix B8G a partir do bagaço de malte em batelada e sistema contínuo: avaliação experimental e simulação fluidodinâmica computacional**. Ponta Grossa, 2019.
- SOUSA, A. P. M., CAMPOS, A. R. N., GOMES, J. P., COSTA, J. D., MACEDO, A. D. B., SANTANA, R. A. C. Cinética de secagem de resíduos de jaca (*Artocarpus heterophyllus* Lam.). ***Research, Society and Development***, v.10, n.2, 2021.
- SULYMAN, Mohamed; NAMIESNIK, Jacek; GIERAK, Andrzej. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. ***Polish Journal of Environmental Studies***, v. 26, n. 2, p. 479–510, 2017.
- VICENTE, I. H. M. L.; SILVA, L. T.; SILVA, A. C. B.; NASCIMENTO, B. S. **Utilização de redes neurais para prever a cinética de secagem de cagaita**. Universidade Federal de Lavras, 2017.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters ? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. ***Journal of Environmental Management***, v. 160, p. 283–296, 2015.

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**. Chemical Engineering. McGill University. Montreal. 2003.

WANG, E., SHUKLA A. **Analytical and experimental evaluation of energies during shock wave loading**. 2009.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment-Fundamentals, Processes, and Modeling**. Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG, Berlin, p. 245, 2012.

ZANUTTO, A.; SILVA, B. C. **Avaliação do bagaço de malte como bioissorvente do corante amarelo REAFIX B2R**. 2016.