

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**BAGAÇO DE MALTE COMO ADSORVENTE DE CORANTES**

**THIAGO PEIXOTO DE ARAÚJO**

Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como  
parte dos requisitos necessários à obtenção  
do Grau de Mestre em Engenharia Química,  
área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil  
Junho de 2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**BAGAÇO DE MALTE COMO ADSORVENTE DE CORANTES**

Thiago Peixoto de Araújo  
Eng. Químico, FURG, 2013  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Angélica S. D. de Barros  
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Tait Vareschini

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil  
Junho de 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

A663b Araújo, Thiago Peixoto de  
Bagaço de malte como adsorvente de corantes /  
Thiago Peixoto de Araújo. -- Maringá, 2019.  
81 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Angélica Simões  
Dornellas Barros.  
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Tait Vareschini.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em  
Engenharia Química, 2019.

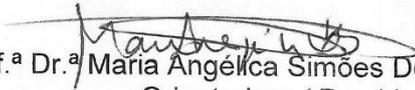
1. Bagaço de malte. 2. Adsorção - Corante azul de  
metileno. 3. Adsorção - Corante amarelo de  
tartrazina. I. Barros, Maria Angélica Simões  
Dornellas, orient. II. Vareschini, Daniel Tait,  
coorient. III. Universidade Estadual de Maringá.  
Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia  
Química. Programa de Pós Graduação em Engenharia  
Química. IV. Título.

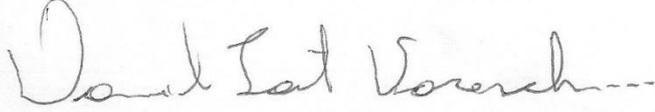
CDD 21.ed. 660.2842

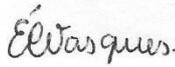
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

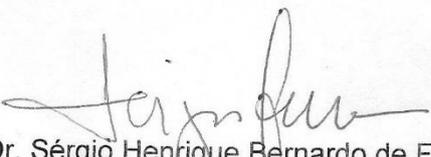
Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por  
Thiago Peixoto de Araújo perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado  
em Engenharia Química em 25 de junho de 2019.

COMISSÃO JULGADORA

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Angélica Simões Dornellas de Barros  
Orientadora / Presidente

  
Prof. Dr. Daniel Tait Vareschini  
Coorientador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Érika de Castro Vasques  
Membro

  
Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria  
Membro

*Dedico este trabalho a minha família,  
pelos momentos de ausência e cansaço.*

## AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Primeiramente, agradeço à minha família e esposa, pois acredito que sem o apoio deles seria difícil vencer esse novo desafio.

Agradeço ao mundo por mudar às coisas, por nunca as fazerem ser da mesma forma, pois senão não teríamos o que pesquisar, o que descobrir e o que fazer.

Aos orientadores, Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Angélica Barros e Prof. Dr. Daniel Tait, os quais acreditaram em minha mudança de trajetória de vida, e por todo o suporte prestado nesse ciclo.

Aos meus colegas de sala, de laboratório, e aos alunos de iniciação científica que sempre estiveram dispostos a contribuir.

À professora Vanessa Gervini, da Universidade Federal do Rio Grande, pelo auxílio nas análises de FTIR.

À professora Jéssica Barbieri, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo auxílio na análise termogravimétrica.

Ao professor Alexandre Urbano, da Universidade Estadual de Londrina, através do laboratório LARX, pelo auxílio na análise de DRX.

Ao professor, Humberto Ferraz, da Universidade de São Paulo, pelo auxílio na análise de BET.

Agradeço aos membros da banca examinadora, pelo interesse e disponibilidade.

Agradeço aos demais professores e a instituição de ensino que sempre estiveram dispostos a ajudar e contribuir para um melhor aprendizado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo suporte financeiro deste trabalho.

*“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez” (George Bernard Shaw).*

## **BAGAÇO DE MALTE COMO ADSORVENTE DE CORANTES**

**AUTOR: THIAGO PEIXOTO DE ARAÚJO**

**ORIENTADORA: PROF.<sup>a</sup> DRA. MARIA ANGÉLICA S. D. DE BARROS**

**COORDENADOR: PROF. DR. DANIEL TAIT VARESCHINI**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP:87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendido em 25 de junho de 2019. 98 p.

### **RESUMO**

O potencial do resíduo da indústria cervejeira foi investigado como um novo adsorvente natural de baixo custo para a remoção de corantes em soluções aquosas. Neste estudo, foi investigada a adsorção de corante básico e ácido (azul de metileno e amarelo de tartrazina) em bagaço de malte (BM). O BM foi caracterizado para obtenção de suas características físico-químicas por análise elementar, análise próxima, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica e ponto de carga zero. Experimentos de adsorção em batelada foram conduzidos para investigar os efeitos de parâmetros do processo de adsorção, sendo eles: efeito do pH inicial, efeito da mistura de corantes, cinética, isotermas de equilíbrio e termodinâmica de adsorção. Após a análise e consolidação dos dados obtidos, as melhores condições experimentais referentes ao pH da solução adsorvente foram pH 11 para azul de metileno e pH 2 para amarelo tartrazina. A cinética de adsorção resultou em um tempo de equilíbrio de 240 min para azul de metileno e 300 min para amarelo de tartrazina, e foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Diferentes mecanismos de adsorção foram sugeridos, no qual o azul de metileno apresentou interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações  $\pi$ - $\pi$ , enquanto que para o amarelo de tartrazina a interação  $\pi$ - $\pi$  foi mais evidente. A isoterma de Langmuir foi o melhor modelo ajustado para os dados de equilíbrio. A quantidade máxima adsorvida de azul de metileno e

amarelo de tartrazina foi de 298,35 e 26,57 mg/g, respectivamente, em cada melhor condição experimental. Esta é uma consequência da característica de cada molécula e dos mecanismos de adsorção envolvidos. Através da análise termodinâmica, constatou-se que o azul de metileno possui maior interação por forças de quimissorção, enquanto o amarelo de tartrazina segue um processo de fisissorção. Pela análise da energia de ativação e entalpia foi verificado que o azul de metileno apresentou um caráter endotérmico, enquanto o amarelo de tartrazina um caráter exotérmico. O valor negativo de energia livre de Gibbs confirmou a natureza espontânea e favorável do processo de adsorção no BM. Foi constatado a remoção dos dois corantes no experimento de mistura. Porém, uma maior interação do azul de metileno foi observada. Os resultados indicaram que o BM pode ser utilizado como um adsorvente eficaz e inovador no tratamento de águas contendo corantes.

**Palavras-Chave:** Bagaço de Malte; Adsorção; Azul de Metileno; Amarelo de Tartrazina.

## **BREWER'S SPENT GRAIN AS AN ADSORBENT OF DYES**

**AUTHOR: THIAGO PEIXOTO DE ARAÚJO**

**SUPERVISOR: PROF.<sup>a</sup> DRA. MARIA ANGÉLICA S. D. DE BARROS**

**COSUPERVISOR: PROF. DR. DANIEL TAIT VARESCHINI**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on June, 25th 2019. 98 p.

### **ABSTRACT**

The potential of the brewing industry residue was investigated as a new low-cost natural adsorbent for the removal of dyes in aqueous solutions. In this study, the adsorption of basic and acid dye (methylene blue and tartrazine yellow) in brewer's spent grain (BSG) was investigated. The BSG was characterized to obtain its physico-chemical characteristics by ultimate analysis, proximate analysis, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, specific surface area and point of zero charge. Batch adsorption experiments were conducted to investigate the effects of adsorption process parameters: initial pH effect, dye mixing effect, kinetics, equilibrium isotherms and adsorption thermodynamics. After analyzing and consolidating the obtained data, the best experimental conditions concerning the pH of the adsorbate solution were pH 11 for methylene blue and pH 2 for tartrazine yellow. Adsorption kinetics resulted in an equilibrium time of 240 min for methylene blue and 300 min for tartrazine yellow, and was best represented by the pseudo-second order model. Different adsorption mechanisms were suggested, where methylene blue showed electrostatic interactions, hydrogen bonds and  $\pi$ - $\pi$  interactions, whereas for tartrazine yellow the  $\pi$ - $\pi$  interaction was more evident. The Langmuir isotherm was the best model adjusted for the equilibrium data. The maximum adsorbed amount of methylene blue and tartrazine yellow was 298.35 and 26.57 mg/g, respectively, in each better experimental condition. This is a consequence of the adsorption mechanisms involved. Through the thermodynamic

analysis, it was observed that the methylene blue has a higher interaction by the forces of chemisorption, whereas tartrazine yellow follows a physisorption process. By the analysis of the activation energy and enthalpy it was verified that the methylene blue presented an endothermic character, while the tartrazine yellow exothermic character. The negative value of Gibbs free energy confirmed the spontaneous and favorable nature of the adsorption process in BSG. Removal of the two dyes was observed in the mixing experiment. However, a greater methylene blue interaction was observed. The results indicated that BSG can be used as an effective and innovative adsorbent in the treatment of water containing dyes.

**Keywords:** Brewer's spent grain; Adsorption; Methylene Blue; Tartrazine Yellow.

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Isotermas de adsorção.....	16
Figura 2 - Representação estrutural de biomassa lignocelulósica. ....	22
Figura 3 – Bagaço de malte: antes da moagem (a) e após a moagem (b). ....	29
Figura 4 – Curvas TGA e DTG do bagaço de malte.....	39
Figura 5 – Espectro FTIR do bagaço de malte: a) antes da adsorção; b) após adsorção de AM; c) após adsorção de AT. ....	40
Figura 6 – Espectro DRX do bagaço de malte. ....	41
Figura 7 – MEV/EDS do BM. a) e b) ampliação de 1.000x; c) ampliação de 5.000x; d) EDS ampliação de 5.000x.....	42
Figura 8 – Aplicação do método BET linearizado para o BM. ....	43
Figura 9 – Distribuição de poros pelo método BJH. ....	44
Figura 10 – Ponto de carga zero do BM.....	45
Figura 11 – Efeito do pH na adsorção de AM e AT sobre BM.....	46
Figura 12 – Cinética de adsorção e ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem do AM sobre BM ( $C_i = 500$ mg/L; pH 11).....	48
Figura 13 – Cinética de adsorção e ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem do AT sobre BM ( $C_i = 25$ mg/L; pH 2).....	48
Figura 14 – Esquema do mecanismo entre a superfície do BM e o corante AM. (i) interação eletrostática, (ii) ligação de hidrogênio; (iii) interação $\pi$ - $\pi$ .....	51
Figura 15 – Esquema do mecanismo entre a superfície do BM e o corante AT. (i) interação eletrostática, (ii) interação $\pi$ - $\pi$ .....	51
Figura 16 – Aplicação da equação de Arrhenius para adsorção de AM e AT ..... 52	52
Figura 17 – Isoterma de adsorção e ajuste de modelos do azul de metileno sobre BM (30 °C; pH 11). ....	53
Figura 18 – Isoterma de adsorção e ajuste de modelos do amarelo de tartrazina sobre BM (30 °C; pH 11). ....	54
Figura 19 – Agregação das moléculas de corante amarelo de tartrazina. ....	56
Figura 20 – Comparativo das soluções dos corantes.....	59
Figura 21 – Espectro UV-Vis da adsorção da mistura de corantes utilizando BM.60	60
Figura A1 – Varredura comprimento de onda azul de metileno. ....	79
Figura A2 – Varredura comprimento de onda amarelo de tartrazina.....	80
Figura A3 – Curva de calibração azul de metileno. ....	81
Figura A4 – Curva de calibração amarelo de tartrazina. ....	81
Quadro 1 – Características do Azul de Metileno.....	7
Quadro 2 – Características do Amarelo de Tartrazina .....	9
Quadro 3 – Comparação entre adsorção física e química .....	12

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Classificação de corantes e sua aplicabilidade .....	6
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento para remoção de corantes.....	10
Tabela 3 – Composição química do BM.....	21
Tabela 4 – Análise elementar do bagaço de malte. ....	37
Tabela 5 – Análise próxima do bagaço de malte.....	38
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos da adsorção de AM e AT sobre BM, em diferentes temperaturas. ....	49
Tabela 7 – Parâmetros da isoterma de adsorção do AM e AT sobre BM. ....	55
Tabela 8 – Máxima capacidade de adsorção para BM e outras fontes adsorventes.....	57
Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de AM e AT sobre BM. ....	58
Tabela 10 – Influência dos corantes misturados .....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AM	Azul de Metileno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
$a_{RP}$	Constante de Redlich-Peterson (mg/L) <sup>-9</sup>
AT	Amarelo de Tartrazina
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BM	Bagaço de Malte
$C_e$	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DI	Difusão Intrapartícula
$D_P$	Diâmetro médio dos poros (Å)
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Derivada Termogravimétrica
$E_A$	Energia de Ativação (kJ/mol)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$K_e$	Constante de Equilíbrio (adimensional)
$k_F$	Constante de Freundlich (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )
$k_f$	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (1/min)
$k_{id}$	Constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg/g min <sup>1/2</sup> )
$k_L$	Constante de Langmuir (L/mg)
$k_{RP}$	Constante de Redlich-Peterson (L/g)
$k_s$	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg min)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$P/P_0$	Pressão relativa
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto

$pK_a$	Constante de dissociação
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
q	Capacidade de adsorção (mg/g)
$q_e$	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
$q_t$	Capacidade de adsorção no tempo determinado (mg/g)
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol K)
$R^2$	Coefficiente de determinação
rpm	Rotações por minuto
t	tempo (min)
T	Temperatura (K ou °C)
TGA	Análise Termogravimétrica
uH	Unidade Hazen
UV-Vis	Ultravioleta Visível
$V_P$	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)
$\alpha$	Constante de velocidade inicial do modelo Elovich (mg/g min)
$\beta$	Constante de dessorção do modelo Elovich (mg/g)
$\Delta G^0$	Variação de energia livre de Gibbs
$\Delta H^0$	Variação de Entalpia
$\Delta S^0$	Variação de Entropia
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda de máxima absorbância (nm)
$\chi^2$	Qui-quadrado reduzido

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO GERAL.....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS .....	4
2.2 CORANTES .....	5
2.2.1 Azul de Metileno.....	6
2.2.2 Amarelo de Tartrazina.....	8
2.3 MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES .....	9
2.4 ADSORÇÃO .....	11
2.4.1 Cinética de Adsorção .....	13
2.4.2 Isoterma de Adsorção .....	15
2.4.3 Termodinâmica de Adsorção .....	18
2.5 MATERIAL ADSORVENTE .....	19
2.6 BAGAÇO DE MALTE .....	20
2.7 CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES .....	23
2.7.1 Análises Térmicas.....	23
2.7.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	24
2.7.3 Difratomia de raios-X (DRX) .....	24
2.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	25
2.7.5 Adsorção de gás .....	25
2.7.6 Ponto de carga zero (PCZ) .....	27
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
3.1 CORANTE .....	29
3.2 BAGAÇO DE MALTE .....	29
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE .....	30
3.3.1 Determinação do Teor de Umidade do Bagaço de Malte Úmido .....	30
3.3.2 Análise Próxima .....	30
3.3.3 Análise Elementar.....	30
3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	31

3.3.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.3.6 Difração de Raios-X (DRX).....	31
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.3.8 Área Superficial Específica, Volume, Diâmetro e Distribuição de Poros.....	32
3.3.9 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	32
3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	33
3.4.1 Efeito do pH.....	33
3.4.2 Cinética, Isoterma e Termodinâmica.....	34
3.4.3 Efeito da Mistura dos Corantes.....	34
3.5 METODOLOGIAS MATEMÁTICAS UTILIZADAS.....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE.....	37
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	45
4.2.1 Efeito do pH.....	45
4.2.2 Cinética, Isoterma e Termodinâmica.....	47
4.2.3 Efeito da Mistura dos Corantes.....	58
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é o composto mais importante para a vida na Terra e é um grande desafio global no século 21 a manutenção dos mananciais e nascentes de água. O tratamento de efluentes, especialmente contaminados com poluentes orgânicos, está se tornando cada vez mais crítico devido ao crescimento industrial e aos crescentes requisitos legais para a proteção ambiental. A disposição final de resíduos resultantes de processos industriais e tratamento de esgoto, quando não feitas adequadamente, podem causar contaminação no meio ambiente e interferir diretamente na biota e na saúde humana (LIU et al., 2016).

Existem mais de 10.000 tipos de corantes e pigmentos sintéticos usados por diversos setores, como têxteis, alimentos, tintas, papéis, entre outros. A produção anual mundial de corantes é aproximada em 800.000 toneladas e cerca de 50% dela são azo-corantes (SZYGUŁA et al., 2008). Aproximadamente 100 toneladas/ano de corantes são descarregados em correntes de água (YAGUB et al., 2014). Os corantes, em sua grande maioria, são considerados tóxicos e prejudiciais à saúde humana, quando ultrapassados os valores de ingestão diária aceitável. A cor é o contaminante mais fácil de ser reconhecido em águas residuais por razões estéticas (UDDIN et al., 2009).

A maioria dos corantes sintéticos são considerados compostos recalcitrantes. Os sistemas convencionais de tratamento biológico não são efetivos para a completa remoção ou degradação desses compostos, e possivelmente contribuem para a formação de compostos intermediários tóxicos, como os amino benzeno sulfônicos (TAN et al., 2016).

Diversos métodos terciários de tratamento como a adsorção, oxidação avançada e separação por membranas são empregados na remoção de corantes de efluentes. Entretanto, a adsorção é considerada superior a outras técnicas no que tange ao custo, flexibilidade, simplicidade de projeto e facilidade de operação (IMMICH, 2006; INCE; APIKYAN, 2000). O processo de adsorção provou ser uma opção eficaz para tratar fluidos poluídos por corantes (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

No estado do Paraná, 30% do PIB é oriundo do agronegócio (CANETTI, 2018), com uma produção anual estimada em 87,2 milhões de toneladas (SEAB,

2018). Os resíduos da agroindústria têm sido destacados nas pesquisas e são considerados adsorventes promissores devido à sua eficiência de baixo custo e boa adsorção, como: casca de arroz, bagaço de cana, bagaço de malte, resíduo de milho, casca de soja, casca de oleaginosa (nozes, pistaches, amendoim), casca e sementes de diferentes frutas e legumes (ADEGOKE; BELLO, 2015; CRINI, 2006; WORCH, 2012).

O bagaço de malte é um resíduo da indústria cervejeira e responde por aproximadamente 85% dos subprodutos gerados no processo (ALIYU; BALA, 2011). Em média, 20 kg de bagaço úmido são gerados por 100 L de cerveja produzida (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). De acordo com o Anuário CervBrasil (2016), o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, com uma produção aproximada de 14,1 bilhões de litros/ano. Geralmente este material é aterrado ou vendido para ração animal. O bagaço de malte tem uma grande disponibilidade ao longo do ano e também baixo ou nenhum custo para sua aquisição. Portanto, qualquer possibilidade de agregar valor a esse material é sempre bem-vinda.

Tendo em vista os problemas ambientais que os corantes geram, principalmente pela dificuldade de biodegradação em tratamentos convencionais, e a necessidade de se buscar alternativas ambientalmente amigáveis para a destinação de resíduos, o presente trabalho demandará uma análise do emprego do bagaço de malte como um adsorvente alternativo para remoção de corantes artificiais. Com o decorrer da pesquisa, espera-se elucidar a utilização do bagaço de malte como precursor na adsorção de azul de metileno e amarelo de tartrazina.

Para reiterar a necessidade de estudar o tema, de acordo com relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, 323 milhões de pessoas em todo o mundo correm o risco de contrair alguma doença ou alergia devido à contaminação das águas no planeta (PNUMA, 2016). Este trabalho, pode contribuir em novas soluções para tratamentos de águas e efluentes, assim como, diminuir os impactos ambientais gerados pelos resíduos agroindustriais.

O estudo determina os parâmetros para aplicação do bagaço de malte como adsorvente em escala laboratorial. A pesquisa buscou avaliar a adsorção em batelada, optando pelo uso do bagaço de malte em sua forma natural (sem funcionalizações químicas), devido ao baixo custo e baixo requerimento

energético para sua obtenção. Utilizaram-se corantes por conta da grande quantidade de indústrias têxteis e alimentícias situadas no estado do Paraná (BENINCÁ, 2012; MASCARENHAS, 1998; OLIVEIRA; LIMA, 2017).

Levando em consideração o cenário apresentado, o problema de pesquisa que se pretende investigar é o reaproveitamento do resíduo de bagaço de malte para a remoção de corantes ácido e básico em ambiente controlado.

O presente trabalho foi estruturado em seis capítulos e um apêndice. No capítulo 1, apresenta-se uma introdução e contextualização do assunto abordado. No capítulo 2, apresenta-se uma fundamentação teórica e revisão bibliográfica para fornecer o embasamento necessário para a dissertação. No capítulo 3, são descritos os materiais e métodos utilizados na realização dos ensaios experimentais. No capítulo 4, estão contidos os resultados obtidos e as discussões realizadas referente a adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo de tartrazina em bagaço de malte. No capítulo 5, encontram-se as principais conclusões do trabalho. No capítulo 6, são apresentadas as referências utilizadas. Por fim, no apêndice A, as informações sobre as curvas de calibração utilizadas na espectroscopia UV-Vis.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial do bagaço de malte como adsorvente para remoção dos corantes azul de metileno e amarelo de tartrazina.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar o bagaço de malte mediante as análises: teor de umidade, análise próxima, análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio e ponto de carga zero (PCZ);

Realizar ensaios de adsorção em batelada investigando: efeito do pH inicial, efeito cinético à diferentes temperaturas, isothermas de equilíbrio, termodinâmica de adsorção e efeito da mistura dos corantes.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

As principais fontes de contaminação dos recursos hídricos incluem a descarga de águas residuais das indústrias, as atividades agrícolas, águas residuais municipais e as mudanças ambientais e globais. A presença de metais tóxicos, corantes e micro-organismos, mesmo em quantidades mínimas, é muito perigosa para a saúde humana, para os sistemas aquáticos e ao meio ambiente (SINGH, N.B. et al., 2018).

As indústrias têxteis e de alimentos são consideradas as maiores consumidoras de água em seus processos produtivos (RIDOUTT; PFISTER, 2010; SAVIN; BUTNARU, 2008) e estão entre as maiores geradoras de efluentes orgânicos (FERREIRA, 2013). As características desses efluentes incluem: altas colorações, grande quantidade de sólidos suspensos, demanda química de oxigênio (DQO) elevada, surfactantes, detergentes, sais inorgânicos e também podem apresentar metais tóxicos (BALDISSARELLI, 2006). O tratamento desses efluentes, contaminados com poluentes orgânicos, está se tornando cada vez mais crítico devido ao crescimento industrial e aos crescentes requisitos legais para a proteção do meio ambiente.

No Brasil, com o objetivo de coibir a contaminação dos recursos hídricos com efluentes industriais, existem resoluções como a CONAMA Nº 357/2005, as quais dispõem sobre a classificação de corpos de água, diretrizes gerais para o enquadramento e as condições e padrões de qualidade das águas (BRASIL, 2005), e a CONAMA Nº 430/2011, que complementa a resolução CONAMA 357/2005, dispendo sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e sobre as diretrizes para gestão de efluentes (BRASIL, 2011). Na resolução 357/2005, tanto para águas doces (tipo 1), salobras (tipo 2) e salinas (tipo 3), são proibidos corantes provenientes de fontes antrópicas, ou seja, precisam estar virtualmente ausentes (BRASIL, 2005).

Para as águas de abastecimento existem legislações específicas. Por exemplo, a portaria nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000, a qual estabelece o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2001). Nessa portaria, um dos quesitos avaliados é a

cor aparente e seu valor máximo permitido em água potável é de 15 uH (unidade Hazen – mg Pt-Co/L) (BRASIL, 2001, p. 24). Sendo assim, a remoção de contaminantes a partir de técnicas eficazes na fonte geradora, evitando o lançamento indevido nos corpos d'água, é de suma importância.

## 2.2 CORANTES

Os corantes são basicamente compostos químicos que podem se conectar a superfícies ou tecidos para dar cor. A maioria dos corantes são moléculas orgânicas complexas e precisam ser resistentes a diversos fatores. Os corantes sintéticos são amplamente utilizados em muitos campos da ciência e tecnologia, por exemplo, em vários tipos de indústria têxtil (SAHU; SINGH, 2019), papel (GOPAL; SIVARAM; BARIK, 2019) curtimento de couro (KABDAÇH; TÜNAY; ORHON, 1999), processamento de alimentos, plásticos, cosméticos, borracha, impressão e tintura (DAWOOD; SEN; PHAN, 2014; RAO; SUDERSHAN, 2008; SINGH; ARORA, 2011).

Segundo a Resolução CNNPA Nº. 44, de 1977, considera-se corante alimentício a substância ou a mistura de substâncias que possui a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento e bebida. Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para o uso em alimentos e bebidas: corantes naturais, corantes artificiais e corantes caramelo (ANVISA, 1977). Segundo Riedel (1987), os corantes artificiais são introduzidos nas bebidas e alimentos com o intuito apenas de fornecer cor. No âmbito mundial a dosagem segura do consumo de produtos que contenham corantes é baseado no IDA (Ingestão Diária Aceitável), desenvolvido pelo JECFA (Joint Committee on Food Additives).

Existem várias maneiras de classificar os corantes comerciais. Podem ser classificados de acordo com a estrutura química, pela sua aplicação ou com base na solubilidade (GUPTA, V. K.; SUHAS, 2009). Outra forma de classificar, é de acordo com suas cargas quando dissolvidos em meio aquoso, como: catiônicos, aniônicos e não iônicos (YAGUB et al., 2014). As classificações por aplicação e estrutura química são os principais sistemas adotados pelo índice internacional de cores (Color Index - C.I.), o qual é formado pelo nome da classe de corante, sua

matriz e números (SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, 2013). A tabela 1 apresenta um compilado das diferentes aplicações para corantes com base na sua classificação e natureza química.

Tabela 1 – Classificação de corantes e sua aplicabilidade

Classificação	Aplicações	Solubilidade	Estruturas Químicas
Ácidos	Nylon, lã, seda, tintas, papel, couro, alimentos e cosméticos.	Água.	Azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso.
Básicos	Papel, poliacrilonitrilo, nylons modificados, poliésteres modificados, tereftalato de polietileno e na medicina.	Água.	Diazohemicianina, triarilmetano, cianina, hemicianina, tiazina, oxazina e acridina.
Dispersos	Poliéster, nylon, celulose, acetato de celulose e fibras acrílicas.	Agentes dispersantes.	Azo, antraquinona, styryl, nitro e benzodifuranona.
Diretos	Algodão e rayon, papel, couro e nylon.	Água.	Poliazóis, estilbenos, ftalocianinas e oxazinas.
Reativos	Algodão, celulósicos, lã e nylon.	Água.	Azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina, formazan, oxazina
Solventes	Plásticos, gasolina, lubrificantes, óleos e ceras.	Solvente.	Azo e antraquinona.
Sulforosos	Algodão e rayon.	Ditionito de sódio.	Polissulfetos.
Vat	Algodão e lã.	Bissulfito de sódio.	Indigoides e antraquinona.

Fonte: Adaptado de Gupta e Suhas (2009); Yagub et al. (2014).

### 2.2.1 Azul de Metileno

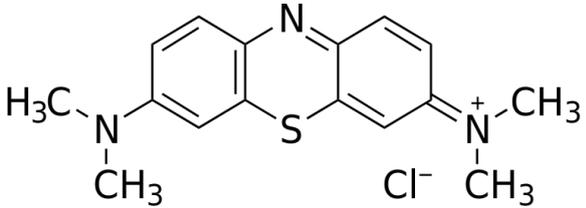
O azul de metileno (AM) é um corante básico (catiônico) amplamente utilizado como padrão (molécula modelo) em experimentos de adsorção. Comercialmente, é utilizado para impressão de chita, tingimento, impressão de

algodão e seda, indicador de oxidação-redução, tingimento de couro e como antisséptico para fins medicinais (GUPTA, V. K. et al., 2004).

Apesar de sua ampla gama de uso, algumas desvantagens também são observadas. AM pode causar queimaduras nos olhos, náuseas, vômitos, sudorese profusa, confusão mental e metemoglobinemia (RAFATULLAH et al., 2010). De acordo com Oliveira (2016), o aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água. Por essas razões sua remoção de águas residuais é obrigatória.

Os principais parâmetros e características do corante azul de metileno são apresentados no quadro 1. Analisando sua estrutura molecular, percebe-se o caráter catiônico do grupo amino, favorecendo maiores interações eletrostáticas em pH básico. Pelas dimensões apresentadas, observa-se o formato longilíneo da molécula, e que o azul de metileno é acessível a região dos mesoporos e parte dos microporos. Na literatura, o AM é frequentemente utilizado como um indicador de mesoporosidade do material analisado (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Quadro 1 – Características do Azul de Metileno

Parâmetro	Característica/Valor
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl
Dimensões da Molécula	17 Å x 7,6 Å x 3,25 Å
Diâmetro da Molécula	8 Å
Color Index	52015
Massa molar	319,85 g/mol
Solubilidade	43,6 g/L, H <sub>2</sub> O
λ <sub>máx.</sub>	664 nm
pK <sub>a</sub>	3,8

Fonte: Adaptado de Ahmed (2016); Li et al. (2011); PubChem (2005a); Santamarina et al. (2002).

### 2.2.2 Amarelo de Tartrazina

O amarelo de tartrazina (AT) é um azo corante (aniônico) comumente empregado na coloração de alimentos, bebidas, medicamentos e cosméticos. O corante azo se caracteriza por apresentar grupamentos  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos (YAGUB et al., 2014). Trata-se de uma molécula polar e por isso apresenta elevada solubilidade em água (DALPONTE, 2015). Os azo corantes não são completamente degradados pelos microrganismos presentes em tratamentos biológicos convencionais (TAN et al., 2016)

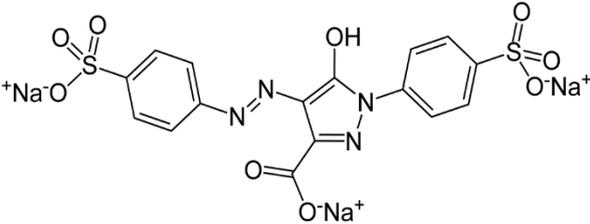
Segundo Rigoni (2006), o corante alimentício tem finalidade de aumentar a atratividade e a aceitabilidade do produto frente ao consumidor. No entanto, pode ser um perigo para a saúde humana, levando a deficiências em zinco, vitamina B6, aparecimento de tumores, depressão, ansiedade, enxaqueca, infertilidade em adultos, hiperatividade em crianças, bem como reações alérgicas, indução de asma e urticária (CALIMAN et al., 2009). De fato, 8% das pessoas com sensibilidade ao medicamento AAS<sup>®</sup> podem ter, na verdade, reações alérgicas ao corante amarelo de tartrazina (JUHLIN; MICHAELSSON; ZETTERSTROM, 1973).

O amarelo de tartrazina é proibido em alguns países, como: Noruega, Áustria, Austrália, Nova Zelândia e Suécia, e tem seu uso proibido a alimentos e bebidas nos Emirados Árabes Unidos (FAUS, 2017). Na União Europeia uma advertência deve ser colocada em toda comida ou bebida que contenha tartrazina. No Brasil, seu uso é permitido, mas desde 2002 os fabricantes de alimentos devem declarar na rotulagem, na lista de ingredientes, o nome do corante tartrazina por extenso. Em 2016 o Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) estabeleceu o limite de ingestão diária de tartrazina em 10 mg/kg de peso corporal (CODEX ALIMENTARIUS, 2016).

Os principais parâmetros e características do corante amarelo de tartrazina são apresentados no quadro 2. Analisando a estrutura da molécula, nota-se que a mesma não apresenta um caráter tão longilíneo, podendo ocorrer uma maior dificuldade em difundir-se no adsorvente, comparado com o azul de metileno. Observa-se grupos sulfonato, de caráter negativo, dispostos na molécula, facilitando a interação em pH ácido. A solubilidade do amarelo de tartrazina em água é cerca de 4,6 vezes maior que o azul de metileno, devido a

polaridade dos grupos sulfonato. O valor do pka da tartrazina é considerado de um ácido fraco, não estando completamente ionizado em água.

Quadro 2 – Características do Amarelo de Tartrazina

Parâmetro	Característica/Valor
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>
Diâmetro da Molécula	18 Å
Color Index	19140
Massa molar	534,36 g/mol
Solubilidade	20 g/100 mL, H <sub>2</sub> O
λ <sub>máx.</sub>	426 nm
pK <sub>a</sub>	9,4

Fonte: Adaptado de Dotto, Vieira e Pinto (2012); PubChem (2005b).

### 2.3 MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES

O processo convencional de tratamento de águas residuais inclui os processos de coagulação/floculação e tratamento biológico, os quais não são totalmente eficazes na remoção de corantes de águas residuais (WORCH, 2012). A dificuldade na remoção de corantes sintéticos pelos sistemas de tratamento convencionais é mencionada em diversos estudos (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; GOGATE; PANDIT, 2004; RAFATULLAH et al., 2010; SALLEH et al., 2011).

Essa dificuldade pode ser explicada devido ao mecanismo de clivagem redutiva, no qual ocorre uma quebra da ligação no grupo cromóforo do corante, a partir de uma etapa enzimática, resultando em compostos secundários, como aminas aromáticas, os quais não são metabolizadas pelo tratamento biológico e podem ser carcinogênicas (BAUGHMAN; WEBER, 1994).

A tabela 2 apresenta alguns processos utilizados pelas indústrias para o tratamento e remoção de corantes, bem como suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento para remoção de corantes

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Processos Oxidativos	Simplicidade de aplicação.	Custo energético e formação de subprodutos.
Microbiológicos	Descoloração em 24-30 h.	Corantes azo não são totalmente metabolizados.
Filtração por membranas	Remoção de todos tipos de corantes.	Custo elevado e geração de lodo concentrado.
Adsorção	Alta remoção para uma grande variedade de corantes.	Requer regeneração ou descarte adequado para o adsorvente saturado.

Fonte: Adaptado de Salleh et al. (2011)

Um estudo utilizando 18 corantes da classe azo, resultou que 11 destes passaram praticamente inalterados pelo sistema de lodo ativado, 4 foram adsorvidos pelo lodo ativado e somente 3 foram biodegradados (SHAUL et al., 1991). Tal fato demonstra que o processo biológico não é efetivo na remoção de tais compostos.

A fim de aumentar mais a qualidade do efluente lançado, a introdução de um de tratamento terciário é cada vez mais utilizado nas estações de tratamento de efluentes. Além dos processos de separação por membranas e oxidação, a adsorção é considerada um processo de tratamento adicional promissor porque sua adequação para remover substâncias orgânicas é bem difundida no tratamento de efluentes (WORCH, 2012).

O método de tratamento de efluentes que apresente um baixo custo e uma alta eficiência é um dos principais quesitos procurados pelas indústrias. Neste cenário, a adsorção por carvão ativado é o método terciário mais popular para remoção de contaminantes, porém tem seu uso limitado devido ao custo do adsorvente ser elevado (YAGUB et al., 2014). Com o objetivo de viabilizar o custo do adsorvente, diversos materiais alternativos podem ser empregados, como é o caso das biomassas de baixo valor agregado (seção 2.5 e 2.6).

## 2.4 ADSORÇÃO

Adsorção é o anexo de partículas a uma superfície (ATKINS; PAULA, 2003). O termo “sorção” é usado para descrever todo tipo de captura de uma substância da superfície externa de sólidos, líquidos ou mesomorfos, bem como da superfície interna de sólidos porosos ou líquidos (SKOULIKIDES, 1989).

Segundo McCabe, Smith e Harriot (1993, p. 810), a adsorção é definida como uma operação unitária de separação na qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido.

Ciola (1981) descreve que a adsorção ocorre ao colocar duas superfícies imiscíveis em contato, visto que a concentração de uma substância na sua interface é maior do que no seu interior. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (RUTHVEN, 1984). Quando as espécies adsorvidas se desprendem da superfície adsorvente, ocorre o processo chamado de dessorção.

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no processo de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). A fisissorção ocorre quando as forças de Van der Waals estão presentes, resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas, assim, é possível reverter o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). A quimissorção caracteriza-se pela difícil reversibilidade do processo de adsorção, devido as forças de ligações químicas entre adsorvente-adsorvato (TREYBAL, 1980). O calor liberado durante a adsorção química é geralmente mais alto e da ordem do calor de uma reação química (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Ademais, os processos de fisissorção e quimissorção podem ocorrer simultaneamente, sob condições favoráveis, dependendo do tipo de adsorvente e adsorvato utilizados (DĄBROWSKI, 2001). De acordo com Ferreira (2013), é mais atrativo promover a adsorção física e retardar a adsorção química, devido à possibilidade de regeneração do adsorvente.

Um resumo das características gerais que distinguem estes dois tipos de adsorção é apresentado no quadro 3.

Quadro 3 – Comparação entre adsorção física e química

Critério	Adsorção Física	Adsorção Química
Força	Força intermolecular de Van der Waals ou dipolo permanente.	Força intramolecular de valência primária: troca iônica, quelação, complexação ou coordenação.
Saturação	Monocamada ou multicamada.	Monocamada.
Natureza	Reversível, frequentemente não dissociativo.	Frequentemente irreversível, muitas vezes dissociativo.
Cinética	Instantânea, desde que nenhuma energia de ativação seja necessária.	Rápida ou lenta, dependendo da energia de ativação e temperatura. $8,4 \text{ kJ/mol} < E_a < 83,7 \text{ kJ/mol}$ .
Termodinâmica	Entalpia menor que 40 kJ/mol. A capacidade de adsorção geralmente diminui com aumento de temperatura.	Entalpia entre 40 e 800 kJ/mol. A capacidade de adsorção geralmente aumenta com aumento de temperatura.

Fonte: Adaptado de Inglezakis e Pouloupoulos (2006); Saha e Chowdhury (2011); Tran, You e Chao (2016).

A eficiência da adsorção depende de alguns fatores, como pH, concentração do contaminante a ser removido, tipo de adsorvente utilizado, temperatura e tempo de contato entre a solução inicial e o adsorvente (CASTRO et al., 2014). O pH tem um papel fundamental, pois este pode causar alterações nas cargas de superfície, influenciando o grau de protonação de grupos funcionais na superfície do adsorvente (SONG et al., 2015). A velocidade de agitação também altera a eficiência da adsorção, pois o aumento da agitação leva a uma diminuição da camada limite e, portanto, a resistência do filme à transferência de massa ao redor das partículas adsorventes (MCKAY, 1980).

Diversos estudos apontaram que a adsorção de corantes catiônicos se sobressaem em pH básico, enquanto a adsorção de corantes aniônicos em pH ácido (GUPTA, V. K.; SUHAS, 2009; SALLEH et al., 2011; YAGUB et al., 2014). A velocidade de agitação (até 150 rpm) se mostrou uma variável importante na remoção de corantes utilizando o bagaço de malte. Acima desse valor, a velocidade não tem mais influência na quantidade adsorvida (FONTANA et al., 2016; RAFAEL, 2015). Na faixa de temperatura de 30 a 50 °C são observados tanto comportamentos exotérmicos como endotérmicos, dependendo da estrutura

do corante e do adsorvente natural (YAGUB et al., 2014). O tempo de contato possui forte influência na remoção, devido a afinidade do corante com o adsorvente, sendo encontrados valores variando de 30 min até 48 h para adsorventes agrícolas (ADEGOKE; BELLO, 2015).

#### 2.4.1 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção permite avaliar o comportamento do sistema adsorvato-adsorvente em função do tempo. A cinética descreve a velocidade de remoção do soluto da solução que, por sua vez, controla o tempo de residência para a acumulação do adsorvato na interface sólido-líquido (DO, 1998; HO; MCKAY, 1999). É expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, agitação, tamanho das partículas e distribuição de poros (NASCIMENTO et al., 2014).

Modelos matemáticos têm sido empregados para descrever os mecanismos de controle do processo de adsorção, como a superfície de adsorção, reação química e/ou mecanismos de difusão (CRINI; BADOT, 2008). Diversos modelos cinéticos são descritos na literatura, dentre eles, destacam-se os modelos pseudo-primeira ordem (PPO) (equação 1) (LAGREGEN, 1898), pseudo-segunda ordem (PSO) (equação 2) (HO; MCKAY, 1999), Elovich (equação 3) (LOW, 1960) e difusão intrapartícula (DI) (equação 4) (WEBER; MORRIS, 1963). Estes modelos são os mais utilizados na literatura para descrever os dados experimentais.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_f t)] \quad (\text{Eq. 1})$$

em que  $q_t$  (mg/g) é a quantidade de corante adsorvido no tempo  $t$  (min),  $q_e$  (mg/g) é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio e  $k_f$  (1/min) é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem.

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + k_s q_e t} \quad (\text{Eq. 2})$$

em que  $q_t$  (mg/g) e  $q_e$  (mg/g) são respectivamente a quantidade de corante adsorvido em qualquer tempo  $t$  (min) e no equilíbrio,  $k_s$  (g/mg min) é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (\text{Eq. 3})$$

em que  $q_t$  (mg/g) é a quantidade de corante adsorvido em qualquer tempo  $t$  (min),  $\alpha$  (mg/g min) é a constante de velocidade inicial e  $\beta$  (mg/g) é a constante de dessorção durante qualquer experimento.

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (\text{Eq. 4})$$

em que  $q_t$  (mg/g) é a quantidade de corante adsorvido em qualquer tempo  $t$  (min),  $k_{id}$  (mg/g min<sup>1/2</sup>) é a constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula e  $C$  (mg/g) é uma constante associada à espessura da camada limite.

O modelo PPO geralmente é empregado para descrever a cinética de adsorção em sistema sólido-fluido, em que a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial (LAGREGEN, 1898). O modelo PSO sugere que a etapa de controle da taxa de adsorção pode ser a quimissorção, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorventes e adsorvatos (HO; MCKAY, 1999). O modelo Elovich considera que a superfície sólida do adsorvente é energeticamente heterogênea, e que as interações entre as espécies adsorvidas e o processo de dessorção não influenciam a cinética de maneira significativa para um baixo recobrimento de superfície (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). O modelo DI considera que se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo, sendo que a difusão do filme de líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa controladora das etapas de adsorção (WEBER; MORRIS, 1963).

Normalmente, os dados experimentais são melhor representados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. No estudo de revisão de Yagub et al. (2014), foram analisadas 14 referências relativas à aplicação dos modelos cinéticos em corantes utilizando adsorventes naturais. Constatou-se que todas

elas se adequaram melhor ao modelo PSO. O mesmo ocorreu em outro estudo, em que as 6 referências analisadas se ajustaram melhor ao modelo cinético PSO, para a adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em adsorventes agrícolas (SALLEH et al., 2011).

A energia de ativação ( $E_A$ ) é um parâmetro importante em um estudo de adsorção, pois determina a dependência dos parâmetros cinéticos em função da temperatura. A  $E_A$  é a energia que deve ser superada pela molécula do adsorvato para reagir/ interagir com os grupos funcionais na superfície do adsorvente. É a energia mínima necessária para que ocorra uma interação adsorvato-adsorvente específica, embora o processo já possa ser termodinamicamente possível (SAHA; CHOWDHURY, 2011).

A equação de Arrhenius é utilizada para expressar a relação quantitativa entre a temperatura, a energia de ativação e a constante de velocidade (equação 5).

$$\ln K = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln A \quad (\text{Eq. 5})$$

em que  $K$  é a constante de velocidade, obtida através do modelo cinético de melhor ajuste,  $A$  (g/mg min) é o fator de frequência,  $R$  (8,314 J/mol K) é a constante de gás e  $T$  (K) é a temperatura. A energia de ativação é obtida a partir do gráfico de  $\ln(K)$  versus  $1/T$ .

#### 2.4.2 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e viabilidade de um processo de separação por adsorção. De acordo com Ruthven (1984), a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração na superfície adsorvente a uma dada temperatura é representada por isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção em fase líquida, de forma geral, se dividem em cinco grupos: irreversível, fortemente favorável, favorável, linear e desfavorável, conforme demonstrado na figura 1.

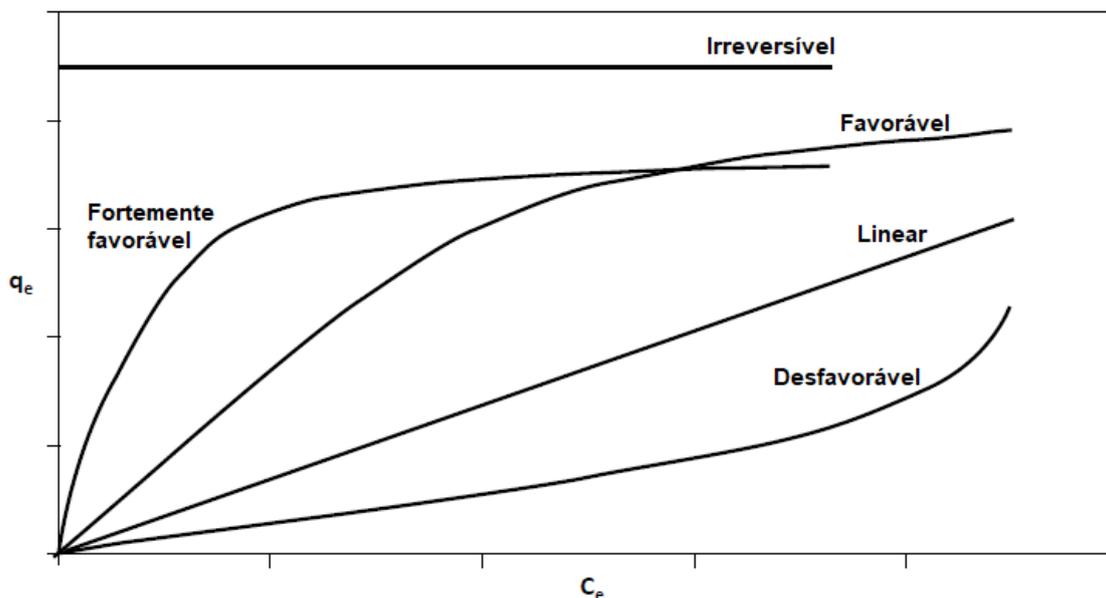


Figura 1 – Isotermas de adsorção.

Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriot (1993, p. 814 ).

A isoterma irreversível representa um processo de adsorção favorável, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração de adsorvato na fase fluida. As isotermas convexas para cima, também, implicam em processos favoráveis, em que a quantidade adsorvida é alta mesmo em concentrações baixas de adsorvato na fase fluida. A isoterma linear passa pela origem, e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. A isoterma que é côncava para cima é chamada de desfavorável, na qual são necessárias altas concentrações de adsorvato na fase fluida para que a quantidade adsorvida seja considerável (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

Foram desenvolvidos diferentes modelos teóricos ou empíricos de equilíbrio de adsorção, de forma a interpretar os fenômenos que ocorrem na interface sólido/fluido. Os modelos de Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959) são amplamente empregados nos estudos de adsorção.

O modelo empírico de Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (WANG et al., 2017). O modelo é usado para descrever dados de equilíbrio e características de adsorção para uma superfície heterogênea com formação de multicamadas pelo soluto e processo de adsorção reversível

(FREUNDLICH, 1906). Esse modelo não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que forem ajustados os parâmetros.

A forma não-linear do modelo de Freundlich é dada pela equação 6.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 6})$$

em que  $k_F$  e  $n$  são os parâmetros de Freundlich:  $n$  (adimensional), informa sobre quão favorável é o processo de adsorção e  $k_F$  ( $\text{mg/g (L/mg)}^{1/n}$ ) está relacionado à capacidade de adsorção dos adsorventes. Quando  $1/n < 1$ , a isoterma é favorável (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

O modelo de Langmuir se adequa muito bem em processos de adsorção com corantes. O modelo é teórico e sua isoterma tem a característica de representar uma quantidade limite na adsorção.

O modelo é baseado nas seguintes hipóteses (TRAN et al., 2017):

1. Um número fixo de locais acessíveis está disponível na superfície adsorvente e todos os locais ativos têm a mesma energia.
2. A adsorção é reversível.
3. Uma vez que um adsorvato ocupa um local, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer nesse local.
4. Não há interação entre espécies adsorvidas.

A forma não-linear do modelo de Langmuir é representada pela equação

7.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Eq. 7})$$

em que  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg/g}$ ) e  $k_L$  ( $\text{L/mg}$ ) é a constante de Langmuir que denota a energia de adsorção e afinidade dos sítios de ligação.

O modelo de Redlich-Peterson inclui três parâmetros ajustáveis, capazes de descrever o processo de adsorção em uma ampla gama de concentrações. O modelo corrige imprecisões das isotermas de Langmuir e Freundlich em alguns sistemas de adsorção (WU et al., 2010). Essa isoterma pode ser aplicada tanto

para superfícies homogêneas, quanto heterogêneas e admite adsorções em monocamada e multicamada (NEBAGHE et al., 2016).

A forma não-linear do modelo de Redlich-Peterson é dada pela equação 8.

$$q_e = \frac{k_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^g} \quad (\text{Eq. 8})$$

em que  $k_{RP}$  (L/g) e  $a_{RP}$  (mg/L)<sup>-g</sup> são as constantes de Redlich-Peterson e  $g$  (sem dimensão) é o parâmetro de heterogeneidade, cujo valor está entre 0 e 1.

A equação 8 torna-se uma isoterma linear (equação de Henry) em baixa cobertura superficial ( $g = 0$ ), se reduz a forma de Langmuir quando  $g = 1$  e transforma-se na isoterma de Freundlich quando  $k_{RP}$  e  $a_{RP} \gg 1$  e  $g = 1$  (TRAN et al., 2017).

Em um estudo de revisão comparando adsorções de corantes em diferentes biomassas agrícolas, foi constatado que das 12 referências analisadas, 75% se adequaram ao modelo de Langmuir, 17% ao modelo de Freundlich e 8% ao modelo de Redlich-Peterson (YAGUB et al., 2014). Na adsorção de corantes utilizando bagaço de malte, as referências pesquisadas ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir (FONTANA et al., 2016; JAIKUMAR; KUMAR; PRAKASH, 2009; JUCHEN et al., 2018; RODRIGUES et al., 2004).

#### 2.4.3 Termodinâmica de Adsorção

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção, energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^0$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^0$ ), ajudam a elucidar os mecanismos e o comportamento da adsorção em um sistema isolado para diferentes temperaturas (LIN et al., 2013).

Um processo é dito espontâneo se a energia de Gibbs for negativa e, quanto mais negativo este valor, mais forte é a interação entre os componentes do sistema. Uma variação de entalpia positiva indica que a adsorção é endotérmica, enquanto que uma variação negativa de entalpia indica que a adsorção é um processo exotérmico. Valores de entropia positivos indicam

aumento da desordem do sistema e, de forma oposta, valores negativos de entropia, diminuição da aleatoriedade do sistema (KORETSKY, 2007).

A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos é útil pois determinará se o processo é factível, se é regido majoritariamente por contribuições entálpicas ou entrópicas, para indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção) e para favorecer o entendimento dos mecanismos de adsorção envolvidos (NASCIMENTO et al., 2014).

Os parâmetros podem ser obtidos usando as equações 9 e 10 (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{Eq. 10})$$

em que R é a constante de gás (8,314 J/mol K), T é a temperatura (K) e  $K_e$  é a constante de equilíbrio (sem dimensão).

A equação 10 é chamada de equação de Van't Hoff. A constante de equilíbrio ( $K_e$ ) pode ser obtida pelo gráfico de  $\ln (q_e/C_e)$  versus  $C_e$ , amplamente utilizada na literatura (TRAN; YOU; CHAO, 2016). A constante  $K_e$  necessita ser adimensional, e pode ser transformada multiplicando pela densidade da solução ( $\approx 1.000$  g/L), conforme proposto originalmente por Milonjić (2007). A hipótese geral, é que a camada adsorvida pode ser tratada como uma fase distinta, possuindo as propriedades gerais da solução, em massa (DOKE; KHAN, 2013). Em equilíbrio, a taxa de adsorção do adsorvato na superfície adsorvente é igual à taxa de dessorção do adsorvato na superfície adsorvente. A razão da concentração do adsorvato em adsorvente para a solução aquosa é chamada constante de equilíbrio.

## 2.5 MATERIAL ADSORVENTE

Os materiais sólidos utilizados como adsorventes podem ter uma ampla gama de formas químicas e estruturas superficiais geométricas. Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e

diversas argilas (FOUST et al., 1982). Adsorventes podem ser classificados em convencionais e não convencionais. A lista de adsorventes convencionais incluem, carvões ativados comerciais, resinas de troca iônica e materiais inorgânicos, enquanto a lista de adsorventes não convencionais incluem materiais naturais, resíduos agrícolas e subprodutos industriais (CRINI, 2006, 2005). Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que pode acumular, que é geralmente calculado através das isothermas da adsorção.

Adsorventes de baixo custo têm sido propostos na remoção de uma infinidade de produtos químicos tóxicos em efluentes. Os materiais naturais ou os resíduos/subprodutos de indústrias ou materiais sinteticamente preparados, que custam menos e podem ser usados como tal, são geralmente chamados de adsorventes de baixo custo (GUPTA, V. K.; SUHAS, 2009). De acordo com Bailey et al. (1999), certos produtos de refugo de operações industriais e agrícolas, representam adsorventes alternativos potencialmente promissores. Os subprodutos agrícolas estão disponíveis em grandes quantidades e são um dos recursos renováveis mais abundantes do mundo. Esses materiais residuais têm pouco ou nenhum valor econômico e frequentemente apresentam um problema de descarte (ADEGOKE; BELLO, 2015).

Os adsorventes de baixo custo relatados na literatura são geralmente chamados de substitutos para os carvões ativados, devido ao seu amplo uso similar. Crini (2006) demonstra em seu artigo de revisão que alguns adsorventes de baixo custo tiveram uma capacidade de adsorção, em corantes, superior ao carvão ativado comercial. Resíduos sólidos como folhas, fibras, cascas, bagaços de frutas, sementes e etc., têm sido pesquisados como novos adsorventes.

## 2.6 BAGAÇO DE MALTE

O bagaço de malte (BM) é um subproduto resultante do processo de fabricação da cerveja, formado pela parte sólida da filtração do mosto cervejeiro. O bagaço é composto principalmente por cascas de grãos de malte em mistura e é rico em açúcares, proteínas e minerais (MUSSATTO, 2014). Em sua composição destacam-se as fibras lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e

lignina). Os componentes do BM são resumidos na tabela 3, no qual é possível observar que as fibras lignocelulósicas representam, aproximadamente, 73% da composição química do BM.

Tabela 3 – Composição química do BM

Componente	Quantidade (g/kg em base seca)
Celulose	168
Hemicelulose	284
Lignina	278
Grupos acetil	14
Proteínas	153
Cinzas	46
Extrativos	58

Fonte: Mussatto (2014)

A celulose e a hemicelulose são polissacarídeos, enquanto a lignina é altamente regular e possui grupos aromáticos, fenólicos e de vários hidrocarbonetos (ANUKAM et al., 2016). Estes componentes estão fortemente entrelaçados e quimicamente ligados por forças não covalentes, responsáveis pela rigidez da biomassa. A figura 2 apresenta as estruturas lignocelulósicas encontradas no bagaço de malte. Pode ser observado que a celulose é envolvida por hemicelulose e lignina. Essa matriz complexa compreende uma variedade de grupos funcionais, tais como hidroxilas, metoxilas e carbonilas, conferindo polaridade à molécula (ADEGOKE; BELLO, 2015). A lignina é uma macromolécula tridimensional amorfa encontrada nas plantas terrestres. É formada pela polimerização dos álcoois cumarilo, coniferol e sinapílico, sendo que a proporção desses três compostos define o tipo de lignina (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012).

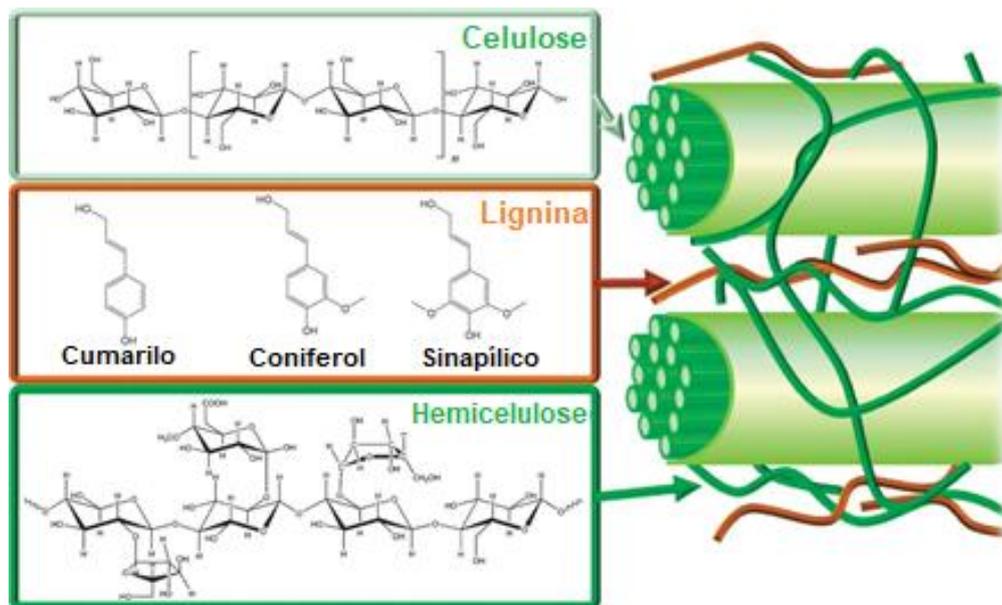


Figura 2 - Representação estrutural de biomassa lignocelulósica.

Fonte: Adaptado de Kambo e Dutta (2015).

Atualmente a principal destinação do bagaço de malte é para a sua utilização na alimentação animal (ALIYU; BALA, 2011; MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). As cervejarias doam ou vendem o bagaço para agricultores locais, no entanto, devido a questões logísticas e o volume de bagaço produzido, parte é destinada aos aterros sanitários.

A utilização de resíduos sólidos originados de produtos orgânicos tem despertado o interesse de pesquisadores, na busca de novas alternativas para o seu aproveitamento, em detrimento à disposição final em aterros (ALIYU; BALA, 2011). Destacam-se as alternativas, como por exemplo: geração de eletricidade (por combustão ou fermentação), fonte alternativa de alimento para ruminantes e humanos, produção de etanol, fabricação de papel e celulose, uso em materiais de construção, substratos para cultivo de micro-organismos, entre outras aplicações de reaproveitamento (MUSSATTO, 2014; MUSSATTO et al., 2010).

Uma das aplicações mais interessantes e promissoras do BM é como adsorvente para remoção de contaminantes de efluentes. Segundo Low, Lee e Liew 2000 e 2001 em solução aquosa, o bagaço de malte se mostrou capaz de adsorver metais tóxicos como cádmio, chumbo e cromo com capacidades de adsorção de 17,3, 35,5 e 18,9 mg/g, respectivamente. Em corantes, o bagaço de malte foi empregado na adsorção do laranja ácido 7, laranja solimax TGL 182%, amarelo ácido 17, azul ácido 25 e azul reativo 5g, obtendo remoções de 23,2 até

42,58 mg/g (FONTANA et al., 2016; JAIKUMAR; KUMAR; PRAKASH, 2009; JUCHEN et al., 2018; RODRIGUES et al., 2004).

Outros estudos destacam o BM como matéria-prima para a produção de carvões ativados para a purificação de águas, no qual concluíram que a biomassa bagaço de malte é um ótimo precursor para o carvão (FRANCISKI et al., 2018; GONÇALVES et al., 2017; MUSSATTO et al., 2010). O custo é sempre um fator importante na adsorção. Para conhecimento, Gupta (2018) demonstrou em sua pesquisa que o carvão ativado teve um custo superior de 60 vezes ao adsorvente *in natura*, para a remoção da mesma quantidade de adsorvato.

## 2.7 CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES

No processo de adsorção, a caracterização é fundamental, e pode ocorrer em dois momentos: na concepção do material adsorvente e após o ensaio de adsorção.

A caracterização é útil para confirmar propriedades físico-químicas, tais como: área superficial específica e distribuição de poros através de adsorção de gases; verificação de mudança nas cargas superficiais do material por ponto de carga zero; estabilidade térmica dos materiais adsorventes por análises termométricas; identificação de grupos funcionais como sítio de adsorção por técnicas espectroscópicas; determinação de cristalinidade e identificação de fases por técnicas de difração; verificação da topologia do material adsorvente por microscopia eletrônica; interação do adsorvato com o adsorvente por técnicas espectroscópicas (NASCIMENTO et al., 2014).

### 2.7.1 Análises Térmicas

As análises térmicas abrangem um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, são monitoradas em função da temperatura ou tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A análise próxima (ou imediata) do material adsorvente é útil para a determinação dos seguintes parâmetros: umidade, volatilidade, cinzas e carbono

fixo. O teor de cinzas está relacionado ao teor de elementos inorgânicos do material adsorvente, enquanto que os materiais voláteis e carbono fixo têm sido utilizados para estimar as frações instáveis e recalcitrantes (ALLER; BAKSHI; LAIRD, 2017).

A análise elementar fornece o percentual em peso de carbono, hidrogênio e nitrogênio, podendo ainda indicar as quantidades de enxofre e oxigênio, através da combustão da amostra. É importante determinar quantitativamente o percentual desses elementos, para poder classificar e comparar com outros materiais adsorventes.

A análise termogravimétrica tem por objetivo obter informações sobre a estabilidade da estrutura do material para determinada aplicação. Adsorventes para uso em meio líquido, quando não são usadas grandes temperaturas, não requerem grande resistência, mas adsorventes que serão usados para separação de gases ou catálise devem ser termicamente estáveis (NASCIMENTO et al., 2014).

### 2.7.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica espectroscópica vibracional geralmente utilizada para identificar grupos funcionais presentes na superfície de adsorventes que possivelmente poderiam estar envolvidos durante as interações com o adsorvato. O princípio se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados de níveis vibracionais (SMITH, 2011).

As regiões de infravermelho mais utilizadas na caracterização de adsorventes são no infravermelho médio, situado no intervalo de comprimento de onda de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (YURDAKAL et al., 2019).

### 2.7.3 Difratometria de raios-X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é usada para a caracterização primária de propriedades do material como estrutura de cristal, tamanho de cristalito e

deformação (RAVAL et al., 2019). Os materiais adsorventes podem estar na forma amorfa ou cristalina.

O método de difração de raios-X (DRX) consiste em incidir na amostra radiação monocromática e a interferência construtiva da radiação refletida ou difratada nos planos cristalinos presentes na amostra traduz-se no aparecimento de um pico de difração (ANDERSON; PRATT, 1985).

#### 2.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura fornece uma boa noção sobre a superfície e a forma de um adsorvente. Os elétrons do feixe concentrado de alta energia usados durante a análise de MEV interagem com átomos da matriz externa do material, gerando diferentes tipos de sinais que contêm informações sobre a topografia da superfície da amostra (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Através da topografia, é possível verificar a homogeneidade do material e a formação de poros.

Normalmente, um micro-analisador de energia dispersiva (EDS) é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Este detector é útil para correlacionar qualitativamente as características morfológicas do adsorvente com sua composição química.

#### 2.7.5 Adsorção de gás

Através da análise de adsorção de gás é possível determinar a área superficial específica, volume e tamanho de poros, e a distribuição dos poros no adsorvente. O principal gás utilizado é o nitrogênio, sendo possível utilizar o gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio.

De acordo com a IUPAC, os poros podem ser classificados em macroporos ( $\varnothing > 500 \text{ \AA}$ ), mesoporos ( $20 < \varnothing < 500 \text{ \AA}$ ) e microporos ( $\varnothing < 20 \text{ \AA}$ ) (SING et al., 1985). Segundo Thommes et al. (2015), estes limites, que foram sugeridos pela análise de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (77 K), são arbitrários, no entanto são úteis e amplamente aceitos.

O modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) é o mais utilizado para avaliar a área superficial específica em materiais adsorventes, através dos dados de fisissorção de gás. A isoterma de BET é uma generalização do modelo de Langmuir para contabilizar a adsorção em multicamadas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

O modelo é regido pelos pressupostos (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938):

1. Cada molécula adsorvida na primeira camada serve como sítio de adsorção para a molécula ser adsorvida na segunda camada e assim por diante.
2. As diferentes camadas de adsorção não interagem entre si.
3. O calor envolvido durante o preenchimento da segunda e subsequentes camadas de moléculas é igual ao calor de liquefação e, portanto, diferente do calor de adsorção da primeira camada.

Conforme Thommes et al. (2015), é rotineiro aplicar o modelo BET em sua forma linear:

$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p_0) \quad (\text{Eq. 11})$$

em que  $n$  é a quantidade específica adsorvida na pressão relativa  $p/p_0$ ,  $n_m$  é a capacidade específica da monocamada e  $C$  está relacionado à energia da adsorção monocamada. Se o valor de  $C$  é baixo ( $< \approx 50$ ), existe uma sobreposição de adsorção monocamada e multicamadas, se o valor de  $C$  é alto ( $> \approx 150$ ), existe adsorção em locais de alta energia ou preenchimento de microporos estreitos (THOMMES et al., 2015).

O volume total de poros (VP) é calculado pela quantidade de vapor adsorvido na pressão relativa ( $p/p_0$ ) próxima de 1, ou seja, no último ponto obtido na curva de adsorção de nitrogênio (JORGE et al., 2016). VP é calculado conforme a equação 12 (QUANTACHROME, 2008).

$$V_p = \frac{P_a V_{ads} V_M^L}{RT_a} \quad (\text{Eq. 12})$$

em que  $P_a$  e  $T_a$  são a pressão e a temperatura ambiente, respectivamente, e  $V_M^L$  é o volume molar do adsorvato líquido (34,7 cm<sup>3</sup>/mol para o N<sub>2</sub>) (QUANTACHROME, 2008).

O diâmetro médio dos poros pode ser calculado conforme equação 13 (QUANTACHROME, 2008).

$$D_p = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad (\text{Eq. 13})$$

em que  $V_p$  é dado pela equação 12 e  $S_{BET}$  é a área superficial específica calculada pelo método BET.

Para determinar a distribuição de poros, destaca-se o método desenvolvido por Barrett, Joyner e Halenda (1951), denominado método BJH, o qual fornece informação sobre a mesoporosidade, e permite calcular a distribuição de tamanho de poros. O método BJH baseia-se na aplicação da equação de Kelvin da condensação capilar para o cálculo do diâmetro de poro, situando-se no intervalo de 17 a 300 Å para isotermas de nitrogênio, ou seja, não se aplicam a microporos e macroporos (SANTANA et al., 2012; VANSANT; VOORT; VRANCKEN, 1995).

#### 2.7.6 Ponto de carga zero (PCZ)

O estado elétrico da superfície de um adsorvente em solução geralmente é caracterizado pelo ponto de carga zero (PCZ). As características de carga superficial podem ser positivas, neutras ou negativas como resultado das interações entre os grupos funcionais do adsorvente e a solução.

As condições de solução sob as quais a densidade de carga da superfície é igual a zero é denominado PCZ. A titulação potenciométrica, ou métodos relacionados, são usados para determinar o PCZ, encontrando o ponto em que a densidade de carga da superfície aparente, na presença de um eletrólito inerte, não é dependente da força iônica (TRAN et al., 2017).

Para valores de pH abaixo do ponto de carga zero, o material terá um comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, e para valores

de pH acima do ponto de carga zero o material terá cargas superficiais negativas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

A análise do ponto de carga zero é frequentemente empregada para avaliar se o adsorvato escolhido para o processo de adsorção terá uma maior interação ou repulsão pelo adsorvente, visto que cada molécula possui sua polaridade e distribuição de cargas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CORANTE

Para as análises de adsorção foram utilizados os corantes, azul de metileno e amarelo de tartrazina (Neon Comercial - Suzano - SP). Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de 1.000 mg/L dos corantes, dissolvendo a quantidade requerida em água destilada. Posteriormente, as soluções necessárias para os experimentos foram preparadas de acordo com o estabelecido no protocolo experimental (seção 3.4).

#### 3.2 BAGAÇO DE MALTE

O bagaço de malte foi cedido por uma cervejaria situada na cidade de Maringá/PR, resultante do mosto preparado para uma produção “ale”. Em torno de 20 kg de bagaço de malte úmido foram coletados para a realização do estudo. O BM foi completamente lavado com água destilada e seco em estufa a 105 °C, objetivando prolongar o *shelf life* (GONÇALVES et al., 2017). Após a secagem, o BM foi moído em um processador comum e peneirado. Partículas menores do que 1 mm (18 Mesh) foram coletadas para os estudos de adsorção. A figura 3, apresenta o material adsorvente antes da moagem (a) e o que foi utilizado nos ensaios de adsorção (b).



Figura 3 – Bagaço de malte: antes da moagem (a) e após a moagem (b).

Fonte: Autoria própria.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

#### 3.3.1 Determinação do Teor de Umidade do Bagaço de Malte Úmido

A determinação do teor de umidade foi realizada na etapa anterior a lavagem, com o bagaço de malte úmido, conforme coletado da cervejaria. Para tanto, uma amostra de massa úmida conhecida foi seca em estufa a 105 °C por 24 horas. A amostra, em seguida, foi novamente pesada. A análise foi realizada em triplicata. O teor de umidade é calculado a partir da equação 14.

$$\text{Umidade (\%)} = \left( 1 - \frac{m_{\text{seco}}}{m_{\text{úmido}}} \right) * 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

em que:  $m_{\text{seco}}$  é massa do bagaço de malte seco (g) e  $m_{\text{úmido}}$  é a massa do bagaço de malte úmido (g).

#### 3.3.2 Análise Próxima

Os teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo do bagaço de malte foram determinados de acordo com a norma ASTM D3172-13 (ASTM INTERNATIONAL, 2013). As análises foram realizadas em duplicata e o resultado médio reportado.

#### 3.3.3 Análise Elementar

A composição química do BM em termos de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) foi determinada usando um analisador elementar CHNS/O marca Perkin Elmer, modelo 2400 Series II, por combustão de 1 mg de amostra a 1000 °C. O teor de oxigênio foi determinado pela diferença de acordo com equação 15.

$$\text{O(\%)} = 100 - \text{C(\%)} - \text{H(\%)} - \text{N(\%)} - \text{S(\%)} \quad (\text{Eq. 15})$$

### 3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).

A estabilidade térmica do BM foi medida com um analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo STA 6000. A análise termogravimétrica foi realizada com aproximadamente 10 mg de amostra no intervalo de 50 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, com vazão de 50 mL/min.

A curva da derivada da análise termogravimétrica (DTG), responsável por identificar os picos de decomposição térmica do material, foi calculada utilizando o software Origin® 9.5.

### 3.3.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR do BM foram realizadas utilizando um espectrômetro Shimadzu, modelo IRTracer-100. As análises foram realizadas em transmitância utilizando pastilhas de BM e KBr (1:100 m/m) na faixa de 4000-400 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e um total de 64 varreduras.

Os espectros de FTIR foram obtidos para o adsorvente puro e para o adsorvente coletado após os ensaios de isoterma de adsorção em ambos os corantes. Para o adsorvente puro, a nomenclatura utilizada foi BM e para o adsorvente após a adsorção de azul de metileno e após a adsorção de amarelo de tartrazina foi BM-AM e BM-AT, respectivamente.

### 3.3.6 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada em um difratômetro PANanalytical, modelo X'Pert PRO MP, com aquisição automática de dados, operando a 40 kV e 30 mA, usando radiação monocromática Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). O difratograma foi obtido por varredura contínua no ângulo de difração  $2\theta$  variando de 5° a 85°.

### 3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação das características morfológicas do BM foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, por meio do microscópio FEI Company, modelo Quanta-250, acoplado com a análise de energia dispersiva por raios-X (EDS). A amostra foi metalizada com ouro para aumentar a condutividade elétrica e submetida a alto vácuo (5-10 min). A tensão de aceleração foi de 20 kV e as ampliações de 1.000 e 5.000 x.

### 3.3.8 Área Superficial Específica, Volume, Diâmetro e Distribuição de Poros

A análise textural do BM foi realizada pela isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> a 77 K, usando um analisador autosorb marca Quantachrome, modelo Nova 2200e. Antes da análise, a amostra foi degaseificada sob vácuo durante 12 horas a 105 °C.

A partir dos dados da isoterma, foram determinadas a área superficial específica pelo método BET, no intervalo de pressão relativa 0,05-0,30, e a distribuição de poros pelo método BJH, utilizando o software NovaWin® (versão 10.01). O volume total de poros foi calculado na pressão relativa mais alta ( $p/p_0 = 0,95$ ), utilizando a equação 12. O diâmetro médio de poros foi calculado usando a equação 13.

### 3.3.9 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A metodologia para determinar o ponto de carga zero (PCZ) foi adaptada de Milonjić; Ruvarac; Šušić (1975) e é conhecida como experimento de onze pontos ou método *drift*. Consiste em misturar 25 mg de adsorvente em 25 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, em 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com solução de HCl ou NaOH 0,1 mol/L. Após 24 horas de equilíbrio, em agitador orbital, a 150 rpm e 30 °C, o pH das soluções foi medido. Um gráfico da diferença entre o pH final e o pH inicial ( $\Delta \text{pH}$ ) versus pH inicial, em que  $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$  é o PCZ. A análise foi realizada em duplicata e o resultado médio relatado.

### 3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos foram realizados em batelada e em duplicata, utilizando um agitador orbital termostaticado Marconi, modelo MA 420. Frascos Erlenmeyer contendo 25 mL de solução dos corantes e 25 mg do adsorvente bagaço de malte foram agitados a 150 rpm, nos valores de pH, concentrações, tempo e temperaturas desejadas. Todas as amostras foram filtradas através de membranas de celulose de 0,45 µm e as concentrações dos filtrados foram determinadas por espectroscopia UV-Vis Hach, modelo DR 5000. A varredura de comprimento de onda e a curva de calibração para os dois corantes são apresentadas no Apêndice A.

#### 3.4.1 Efeito do pH

A avaliação deste parâmetro tem por objetivo identificar em que pH ocorre a máxima retenção dos corantes. Para tanto, foi investigado o efeito do pH inicial na faixa de 2,0 a 11,0. Na adsorção de azul de metileno, foi utilizada uma solução de 100 mg/L de corante e uma concentração de adsorvente de 1 g/L (25 ml em 0,025 g). Para o amarelo de tartrazina, foi utilizada uma solução de 25 mg/L na concentração de 1 g/L de adsorvente. Tais concentrações foram utilizadas devido os testes preliminares indicarem uma maior adsorção do azul de metileno em comparação ao amarelo de tartrazina (proporção de 4:1). Os ensaios foram realizados com tempo de contato de 24 horas na temperatura de 30 °C. Os valores de pH foram ajustados com HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M.

A capacidade de adsorção ( $q$ , mg/g) para o AM e AT são calculadas conforme equação 16.

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq. 16})$$

em que  $C_i$  é a concentração inicial do corante (mg/L),  $C_e$  é a concentração do corante no equilíbrio (mg/L),  $m$  é massa de adsorvente (g) e  $V$  é o volume de solução (L).

### 3.4.2 Cinética, Isoterma e Termodinâmica

A cinética de adsorção do AM no bagaço de malte foi realizada adicionando-se 25 mL de solução 500 mg/L de corante em 25 mg de bagaço de malte, nas temperaturas de  $30 \pm 1$ ,  $40 \pm 1$  e  $50 \pm 1$  °C. Este intervalo de temperaturas foi escolhido por ser uma das faixas mais citadas em artigos de revisão sobre adsorção de corantes (YAGUB et al., 2014). O mesmo procedimento experimental foi realizado para a cinética do AT, com exceção da concentração inicial do corante (25 mg/L). Em ambos os casos, o pH foi mantido constante nos melhores valores obtidos na seção 3.4.1. A energia de ativação foi obtida através dos dados cinéticos realizados nas três temperaturas, utilizando a relação  $\ln(K)$  versus  $1/T$  (equação 5).

A isoterma de adsorção para o azul de metileno sobre o BM foi estudada variando a concentração de AM (de 25 mg/L a 650 mg/L) em 1 g/L de adsorvente a 30 °C. O equilíbrio para o amarelo de tartrazina foi estudado variando a concentração de AT (de 5 mg/L a 250 mg/L) nas mesmas condições do azul de metileno. O melhor pH obtido anteriormente foi novamente utilizado. Neste experimento, o tempo de equilíbrio obtido nas corridas cinéticas foi empregado.

Os parâmetros termodinâmicos foram obtidos utilizando soluções de AM (25, 350 e 650 mg/L) e AT (5, 100 e 250 mg/L) nas mesmas três temperaturas do ensaio cinético e das condições experimentais citadas anteriormente. O estudo termodinâmico não deve ser feito em apenas uma concentração inicial de adsorvato e sim em um intervalo de concentrações (TRAN et al., 2017). A constante de equilíbrio foi calculada conforme seção 2.4.3, e os dados termodinâmicos foram obtidos pelo coeficiente angular e linear do gráfico de Van't Hoff,  $\ln(k_e)$  versus  $1/T$  (equação 10).

### 3.4.3 Efeito da Mistura dos Corantes

Em efluentes coloridos, podem existir uma variedade de corantes em mistura. Para obter uma estimativa do efeito da mistura dos corantes na adsorção utilizando o bagaço de malte, foi preparada uma solução a partir da mistura 1:1 (m/m) de azul de metileno e amarelo de tartrazina, resultando em uma concentração final de 50 mg/L. Para comparar com o resultado obtido em mistura,

foi também realizado a adsorção dos corantes (50 mg/L) em separado nas mesmas condições experimentais.

Os experimentos foram conduzidos em um pH intermediário para os dois corantes, obtido a partir da seção 3.4.1, utilizando 25 ml de adsorvato em 50 mg de adsorvente na temperatura de 30 °C durante 24 horas. A estimativa da concentração inicial e final da mistura foi realizada pela leitura das absorvâncias nos comprimentos de onda identificados pela varredura.

Para os cálculos das concentrações do sistema bicomponente, as absorvâncias são consideradas aditivas, quando não há reação entre os solutos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). As equações 17 e 18 mostram que a absorvância é uma propriedade aditiva de acordo com a lei de Lambert-Beer.

$$A_{664} = A_{AM} + A_{AT} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$A_{426} = A_{AM} + A_{AT} \quad (\text{Eq. 18})$$

em que  $A_{AM}$  e  $A_{AT}$  são valores de absorvância medidos nos dois comprimentos de onda de máxima absorção para os corantes azul de metileno e amarelo de tartrazina, respectivamente. Utilizando a lei de Lambert-Beer e suas propriedades aditivas,  $A = \epsilon cl$ , considerando o valor de  $l$  igual a 1 cm, obtém-se as equações:

$$A_{664} = \epsilon_{AM}C_{AM} + \epsilon_{AT}C_{AT} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$A_{426} = \epsilon_{AM}C_{AM} + \epsilon_{AT}C_{AT} \quad (\text{Eq. 20})$$

em que  $C_{AM}$  e  $C_{AT}$  são as concentrações das soluções de corante azul de metileno e amarelo de tartrazina, respectivamente.  $\epsilon_{AM}$  e  $\epsilon_{AT}$  são as absorvidades molares da solução de AM e AT em comprimentos de onda 664 e 426 nm. Os valores dos coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ) do AM e AT foram calculados por meio das medidas das absorvâncias das soluções monocomponente dos corantes em diferentes concentrações.

Resolvendo as equações 19 e 20, simultaneamente, é possível determinar a concentração da mistura.

### 3.5 METODOLOGIAS MATEMÁTICAS UTILIZADAS

O critério de escolha do melhor ajuste ao modelo matemático e da adequação das regressões lineares aos dados experimentais foram determinados a partir do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do qui-quadrado reduzido ( $\chi^2$ ), detalhados nas equações 21 e 22, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - f_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Eq. 21})$$

em que  $y_i$  é os "i" y dados,  $f$  a frequência prevista de  $y_i$  e  $\bar{y}$  a média.

$$\chi^2_{\text{Reduzido}} = \frac{1}{n - p} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - f_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{Eq. 22})$$

em que  $n$  é o número de dados,  $p$  o grau de liberdade,  $y_i$  os "i" y dados,  $f$  a frequência esperada e  $\sigma_i$  a variância.

Para os experimentos de adsorção, foram calculadas a estatística descritiva dos dados experimentais, objetivando a interpretação dos desvios, e as faixas de erro dos gráficos gerados. Todos os cálculos matemáticos foram efetuados utilizando o software Origin<sup>®</sup> 9.5.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

O teor de umidade do bagaço de malte úmido fornecido pela cervejaria ficou em  $76,3 \pm 0,71$  %. Esse valor alto já era esperado, visto que a geração desse subproduto é após a etapa de mosturação do grão com água. Outros estudos obtiveram resultados semelhantes (74,5 a 81 %) (MONTUSIEWICZ et al., 2017; SANTOS et al., 2015; VANREPPELEN et al., 2014).

A composição do BM é mostrada na Tabela 4 e na Tabela 5. O BM apresentou relações atômicas de 1,77 e 0,68 H/C e O/C, respectivamente. Tais valores são característicos de biomassas lignocelulósicas de acordo com o diagrama de Van Krevelen (CHEN et al., 2018). Materiais ricos em carbono podem ser considerados adsorventes eficientes para a remoção de corantes, metais pesados e outros poluentes orgânicos de solução aquosa (BELLO; ADEGOKE; AKINYUNNI, 2015). Assim sendo, já se pressupõe que o BM possa ser, portanto, considerado um adsorvente em potencial. A grande concentração de oxigênio é devido aos grupos de álcool e ácido carboxílico nos principais constituintes do BM. O BM possui alta volatilidade (74,11%), semelhante a outros resíduos da agroindústria, como o bagaço de cana-de-açúcar (AHMED et al., 2018), o resíduo de mandioca (PATTIYA, 2011) e a casca de arroz (KALDERIS et al., 2008). Os resultados obtidos pela análise elementar e próxima são similares aos relatados para esse subproduto.

Tabela 4 – Análise elementar do bagaço de malte.

C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%) <sup>*1</sup>	H/C <sup>*2</sup>	O/C <sup>*2</sup>	Referências
46,64	6,92	3,84	0,20	42,40	1,77	0,68	Presente estudo.
47,20	7,20	3,60	1,10	40,90	1,82	0,65	Borel et al. (2018).
49,70	6,54	3,86	0,33	39,57	1,57	0,60	Celaya et al. (2015).
46,84	8,18	3,86	0,38	40,74	2,08	0,65	Franciski et al. (2018).

<sup>\*1</sup> Pela diferença; <sup>\*2</sup> Relação Atômica.

Tabela 5 – Análise próxima do bagaço de malte.

Umidade (%)	Materiais voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	Referências
6,68 ± 0,58	74,11 ± 0,42	2,78 ± 0,12	16,44 ± 0,28	Presente estudo.
3,97 ± 0,00	83,30 ± 0,29	3,22 ± 0,03	9,51 ± 0,31	Borel et al. (2018).
3,72 ± 0,09	73,18 ± 0,63	3,80 ± 0,19	19,30 ± 0,73	Gonçalves et al. (2017).
6,60 ± 0,21	75,20 ± 1,21	2,20 ± 0,25	16,00 ± 0,40	Sanna et al. (2011).

A decomposição térmica do BM pode ser vista na figura 4. Como esperado, houve uma perda de massa contínua com o aumento da temperatura. De acordo com os resultados da DTG, a primeira etapa da perda de massa ocorreu desde a temperatura inicial até 150 °C e é atribuída à umidade liberada (GARCÍA, 2018). Na segunda etapa, de 150 a 500 °C, representando 70,9% em massa, observa-se a maior degradação, e ocorre devido à decomposição dos compostos lignocelulósicos do bagaço de malte. A formação de picos bem definidos a 290 e 335 °C está relacionada às temperaturas de degradação da hemicelulose e celulose, respectivamente (VANREPPELEN et al., 2014). Sobreposto a esse pico, ocorre a lenta degradação da lignina (300-500 °C), uma estrutura de alta estabilidade térmica (CARRIER et al., 2011; SONG, Chuncai et al., 2004). Os resultados mostram que, sob as condições experimentais planejadas para a adsorção, as partículas de BM devem manter suas características físicas originais.

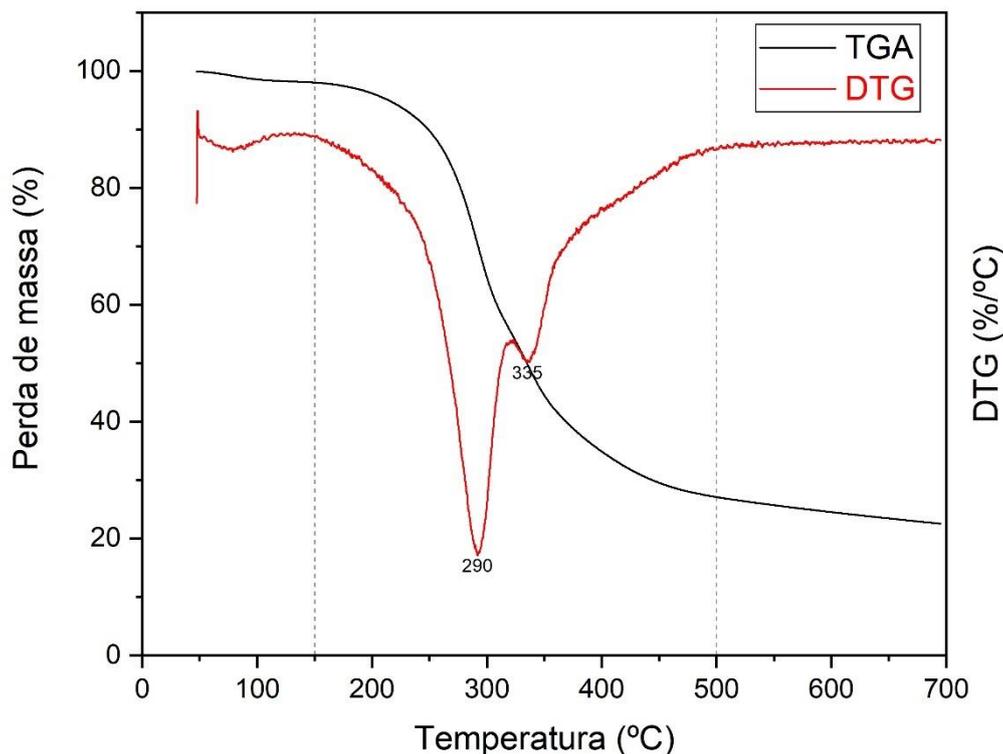


Figura 4 – Curvas TGA e DTG do bagaço de malte.

Por meio dos espectros de FTIR apresentados na figura 5, foi possível observar a natureza complexa do bagaço de malte, com a presença de muitos grupos funcionais. Uma ampla faixa de alongamento na região de  $3460\text{ cm}^{-1}$  é característica dos grupos hidroxila, relacionada à quantidade de grupos OH da celulose e da lignina. Esse alongamento também pode ser atribuído à água absorvida na superfície do BM (TARLEY; ARRUDA, 2003). Bandas em  $2925$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao trecho assimétrico de grupos C–H e ao trecho alifático simétrico correspondente, esses grupos estão presentes na estrutura da lignina (PASQUALI; HERRERA, 1997). A banda de  $2400$  a  $2260\text{ cm}^{-1}$  é a ligação tripla C–N ou C–C. Carbonila em ácidos carboxílicos e/ou carbonila em ésteres a  $1745\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a estrutura da hemicelulose (SUN et al., 2005). Ligações relacionadas à proteína C=O da amida I ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) e combinação N–H/C–N da amida II ( $1515\text{ cm}^{-1}$ ) são observadas no espectro (LI et al., 2009). O pico a  $1260\text{ cm}^{-1}$  corresponde a C–O, banda presente na lignina (DERKACHEVA;

SUKHOV, 2008). Picos a  $1050$  e  $895\text{ cm}^{-1}$  estão associados com as vibrações de alongamento C–O e vibrações C–H da celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008).

Pequenos deslocamentos ocorreram nos espectros do BM após a adsorção de azul de metileno e amarelo de tartrazina. Este é um indicativo da interação da molécula de AM e AT com a superfície do bagaço de malte. Após a adsorção do AM (figura 4b), a banda localizada anteriormente em  $3460\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de alongamento O–H, passou para  $3430\text{ cm}^{-1}$ . A banda a  $2925\text{ cm}^{-1}$  após a adsorção teve um ligeiro aumento de intensidade e está relacionada com a vibração de estiramento da ligação C–H do grupo metileno (COATES, 2006). No espectro referente à adsorção do AT (figura 4c), a banda localizada anteriormente em  $3460\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de alongamento O–H, também se deslocou para  $3430\text{ cm}^{-1}$ . Uma ligeira mudança nos picos dentro do grupo alquila de  $1745$  para  $1740\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à molécula de corante AT (ALBADARIN et al., 2017). Um pico com maior intensidade pode ser visto em  $805\text{ cm}^{-1}$ , devido à estrutura aromática do corante.

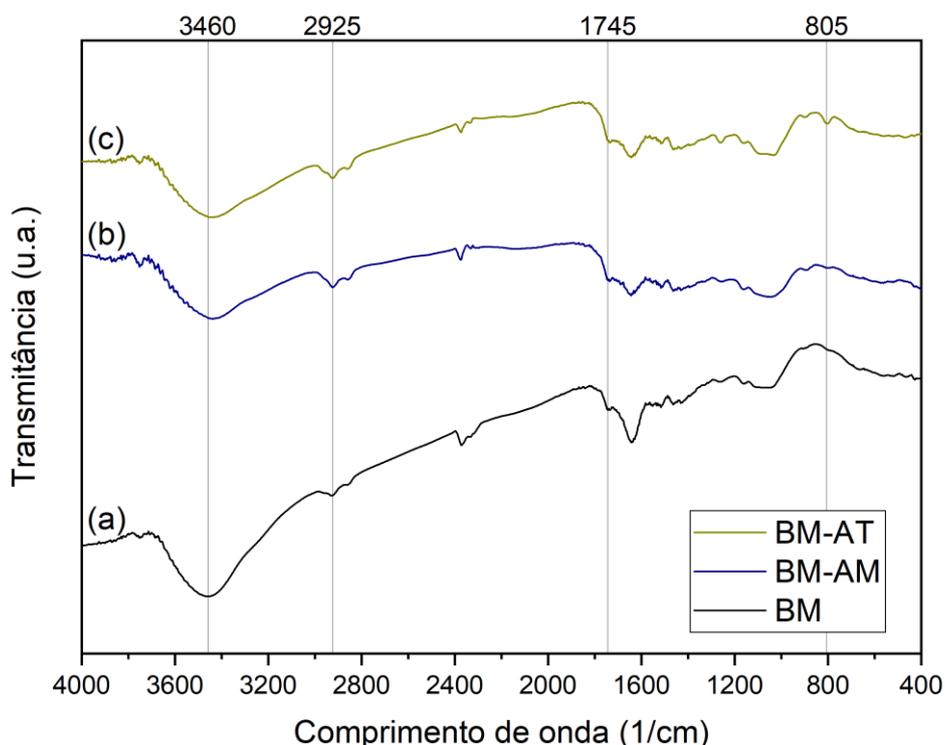


Figura 5 – Espectro FTIR do bagaço de malte: a) antes da adsorção; b) após adsorção de AM; c) após adsorção de AT.

A análise de difração de raios-X do BM (figura 6) mostrou um pico de banda larga a  $2\theta = 20^\circ$  o qual pode ser atribuído à estrutura da celulose nativa (NISHINO; MATSUDA; HIRAO, 2004). Esse pico é típico ao encontrado em diferentes biomassas lignocelulósicas (BALOGUN; SOTOUDEHNIKARANI; MCDONALD, 2017; PAIXÃO et al., 2017; SANTOS et al., 2015). O difratograma indica a natureza amorfa do BM, provavelmente devido ao alto teor de proteína, que possui uma estrutura complexa. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado seguindo o método empírico de subtração de partes amorfas proposto por Segal et al. (1959) e o valor calculado foi de 27,2%, semelhante ao encontrado por Santos et al. (2015) para amostra não tratada de malte (27,3%). A característica amorfa do adsorvente favorece o processo de adsorção, pois o adsorvato penetra mais facilmente na superfície do adsorvente (ARAUJO et al., 2013). Com isso, pode-se supor que o BM terá uma aplicação favorável em processos de adsorção.

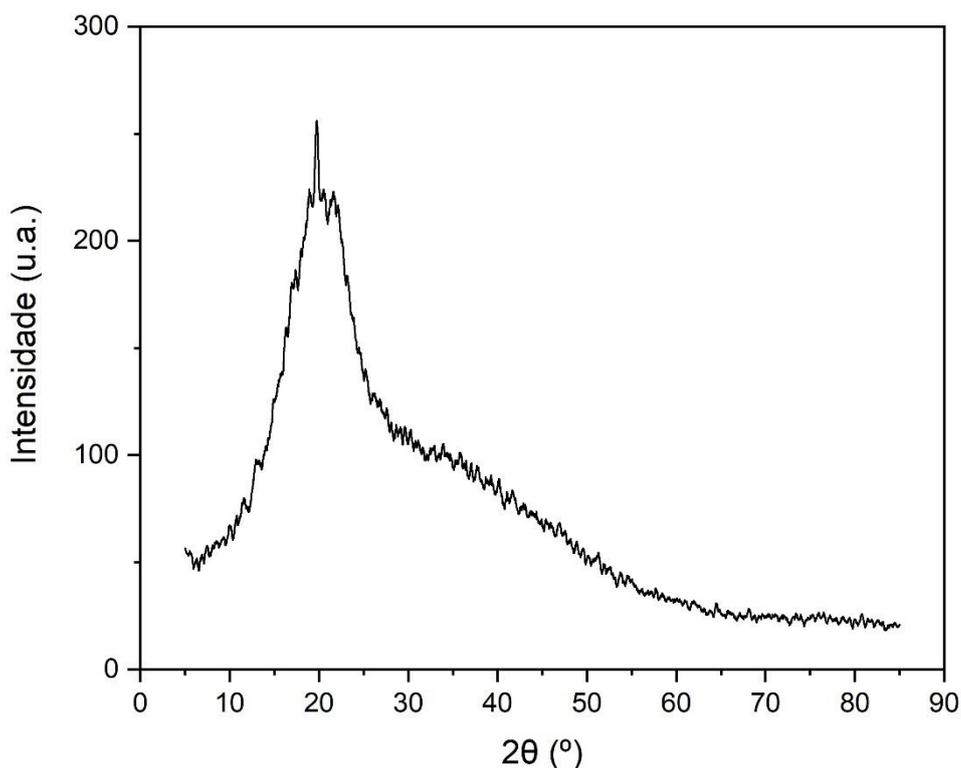


Figura 6 – Espectro DRX do bagaço de malte.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observar as características morfológicas do bagaço de malte. A figura 7 mostra as

micrografias do BM em diferentes posições e magnificações, sendo possível observar que o BM possui morfologia heterogênea e alguma estrutura porosa, similar aos resultados reportados por Li et al. (2009). A superfície do BM apresenta rugosidade, fissuras e fendas. Fibras rígidas e ordenadas também são vistas (figura 7a), o que está de acordo com trabalhos anteriores (MUSSATTO et al., 2008).

A análise de EDS (figura 7d) no BM detectou os seguintes elementos: C, O, Si, P, Mg, S e Ca. Para Sposito (1996), a presença de oligoelementos no adsorvente pode representar sítios superficiais para uma possível ocorrência de adsorção química.

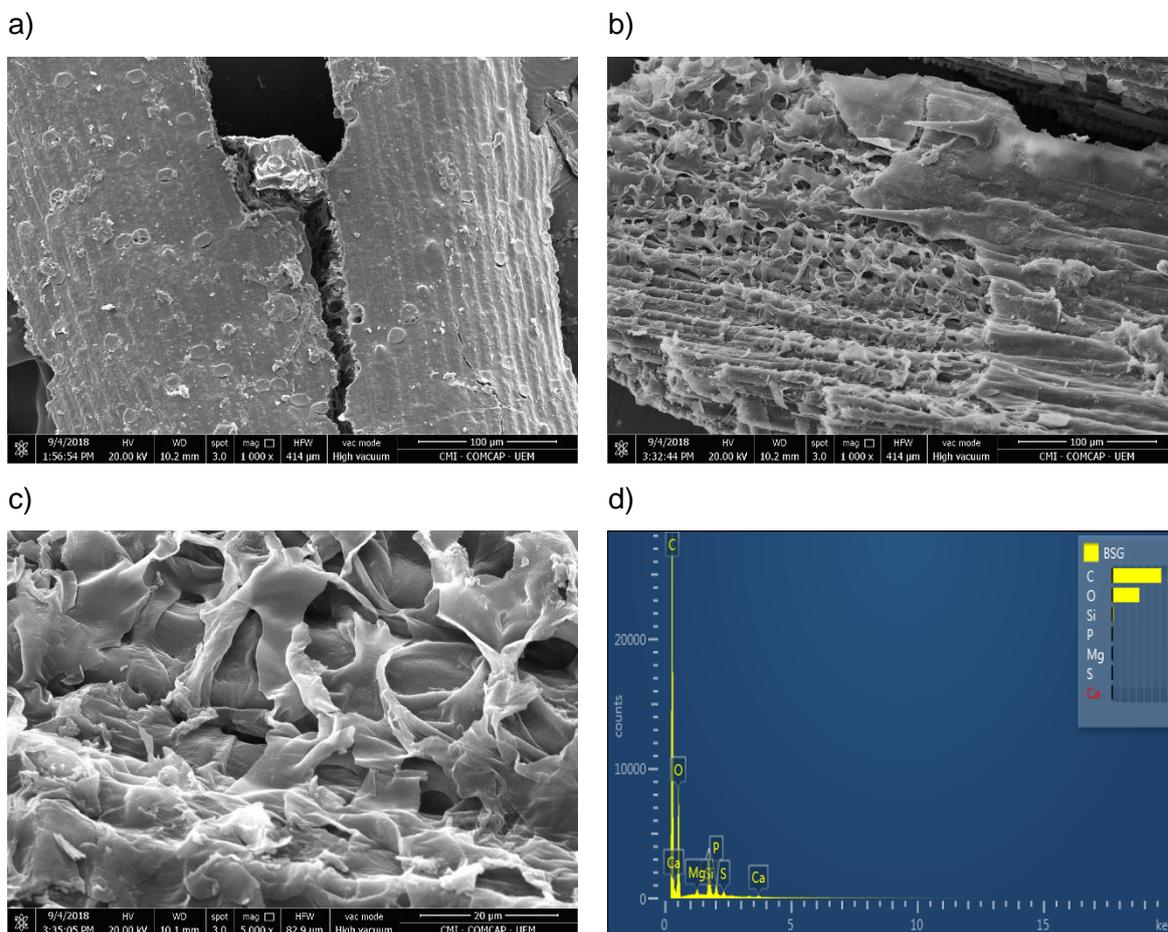


Figura 7 – MEV/EDS do BM. a) e b) ampliação de 1.000x; c) ampliação de 5.000x; d) EDS ampliação de 5.000x.

As propriedades texturais da superfície do BM foram determinadas a partir da análise de fisissorção de N<sub>2</sub>. A figura 8 apresenta a aplicação do método BET para o bagaço de malte. A área superficial específica encontrada foi de 6,79

m<sup>2</sup>/g. Um pequeno valor de área superficial específica era esperado para materiais naturais sem qualquer tipo de tratamento. O volume total de poros foi de 0,007 cm<sup>3</sup>/g. O diâmetro médio de poros calculado foi de 40,50 Å, muito próximo ao encontrado por Fontana et al. (2016). O bagaço de malte apresentou uma estrutura formada por mesoporos e macroporos, pouco uniforme. Conforme distribuição de poros BJH (figura 9), é possível observar que o BM abrange uma ampla faixa de diâmetros na região dos mesoporos. A contribuição dos mesoporos no processo de adsorção possivelmente será pequena, pois a área superficial específica do material é baixa. Para se ter uma ideia, carvões ativados comerciais possuem áreas que variam de 80 a 1200 m<sup>2</sup>/g (ROUQUEROL et al., 1999).

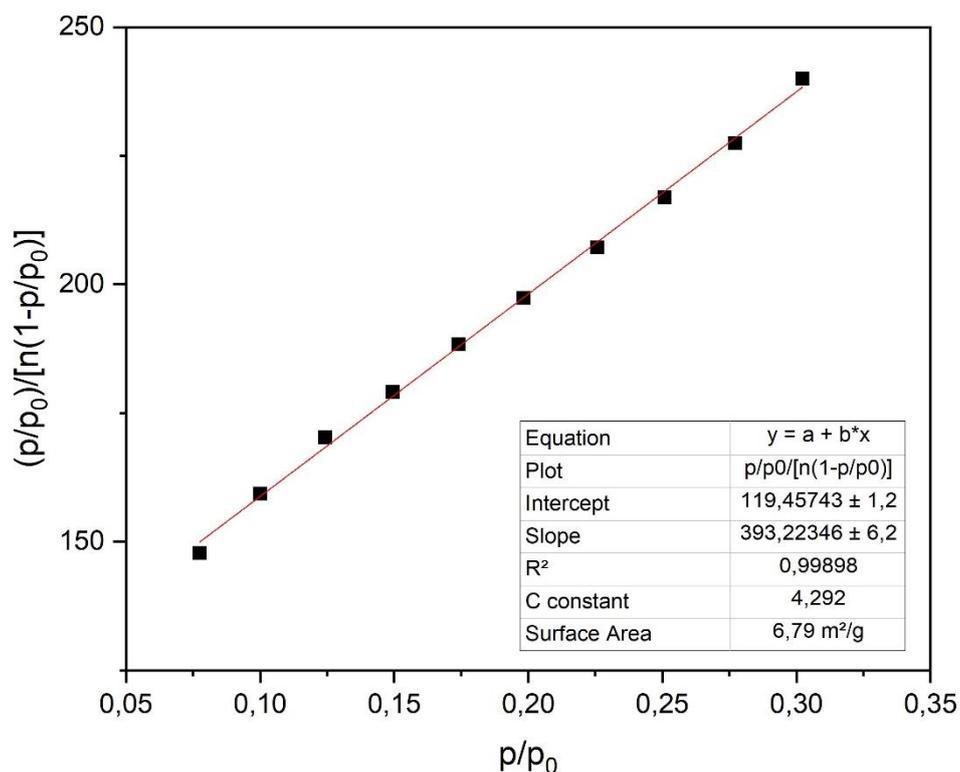


Figura 8 – Aplicação do método BET linearizado para o BM.

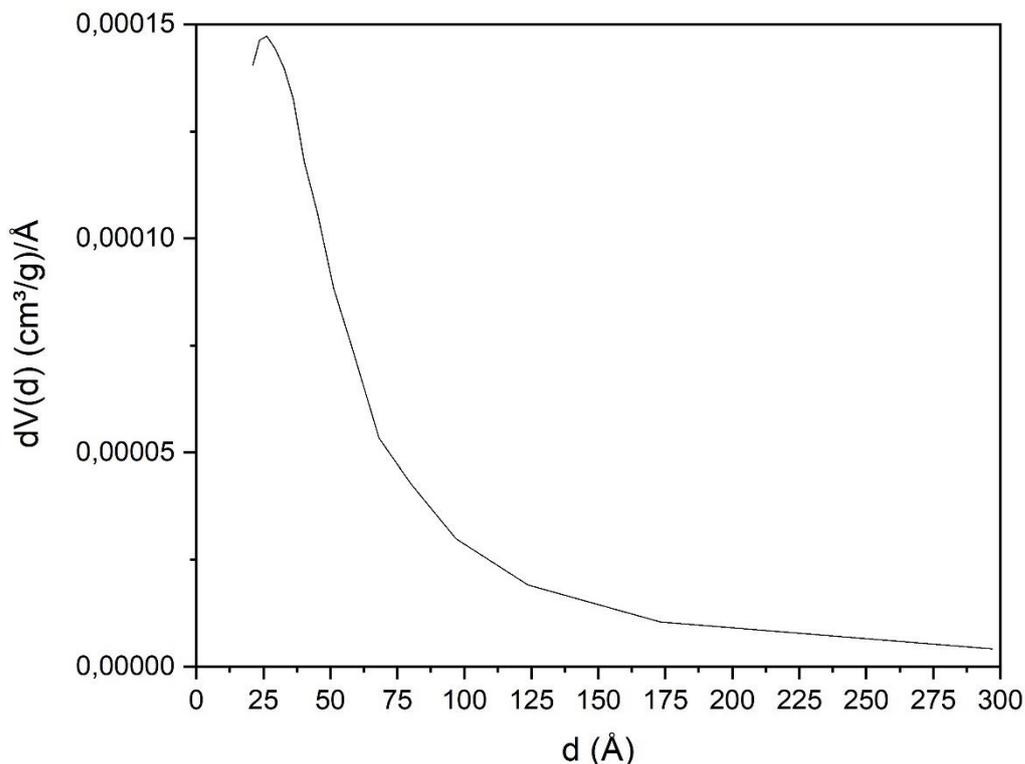


Figura 9 – Distribuição de poros pelo método BJH.

O ponto de carga zero do bagaço de malte pode ser visto na figura 10. O valor encontrado foi de 6,75 e, de acordo com este valor, o BM pode ser considerado como um adsorvente neutro. O valor encontrado foi ligeiramente superior ao relatado por Juchen et al. (2018). Essa diferença pode ser atribuída à preparação do adsorvente. O pH de um mosto cervejeiro varia de 5,1 a 5,4 (PALMER, 2017). No presente estudo, o adsorvente foi completamente lavado com água destilada para remover os açúcares residuais provenientes da mosturação e algumas impurezas.

Um adsorvente que possua características superficiais neutras é muito bem-vindo, pois assim terá uma maior versatilidade em sua aplicação, podendo ser utilizado com adsorvatos ácidos ou básicos.

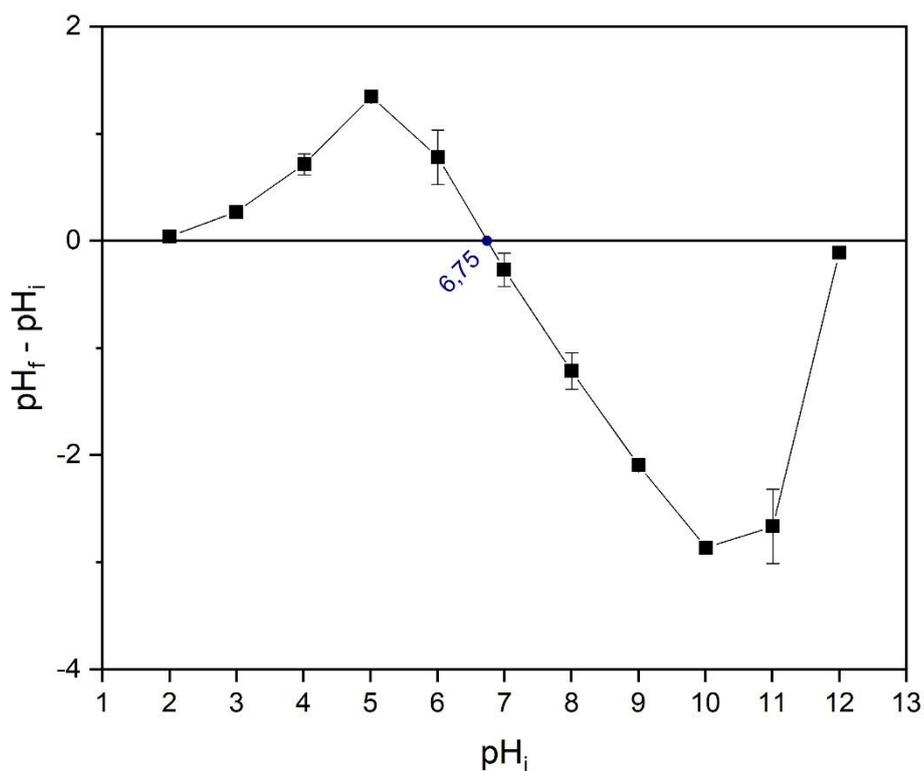


Figura 10 – Ponto de carga zero do BM.

## 4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

### 4.2.1 Efeito do pH

O efeito do pH inicial é demonstrado na figura 11. A adsorção máxima de AM ocorreu em pH 11 e teve um valor de  $q = 95,2$  mg/g, o mesmo pH ideal para AM foi encontrado em outros estudos (EL QADA; ALLEN; WALKER, 2006; KURNIAWAN; ISMADJI, 2011). A adsorção máxima de AT ocorreu em pH 2, o que também está de acordo com trabalhos anteriores (ALBADARIN et al., 2017; GAUTAM et al., 2015). O pH 2 teve um valor de  $q = 18,7$  mg/g para AT. Em pH 5, ocorreu a sobreposição das adsorções de azul de metileno e amarelo de tartrazina, sendo o ponto intermediário para a investigação da mistura de corantes apresentada na seção 4.2.3.

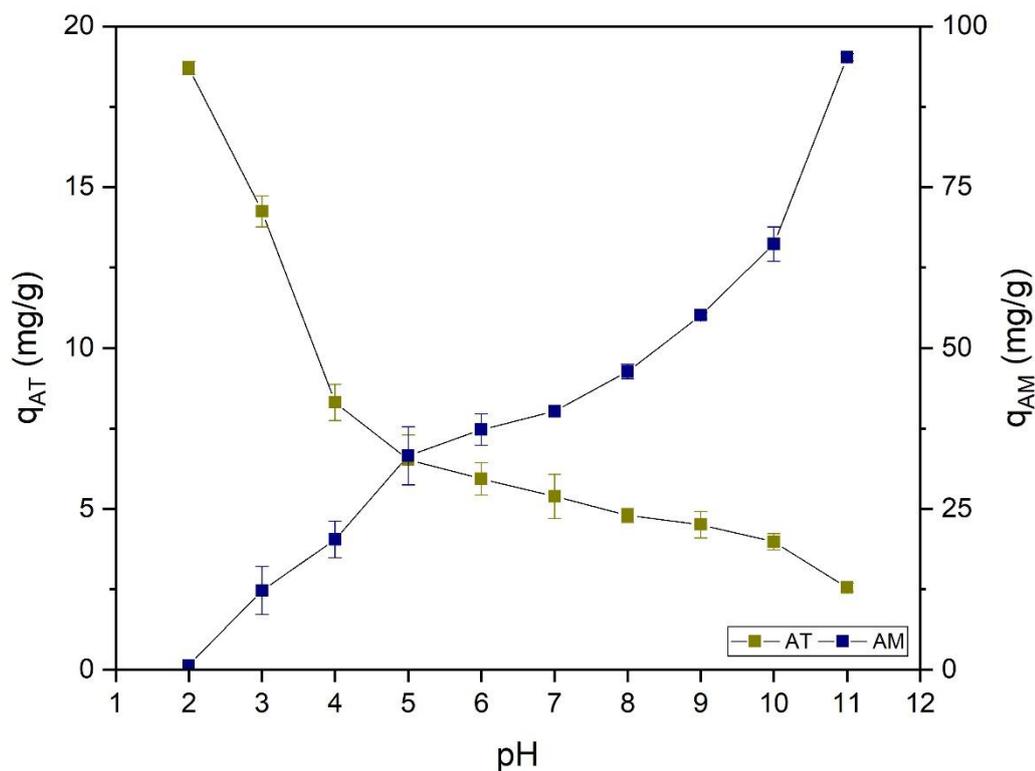


Figura 11 – Efeito do pH na adsorção de AM e AT sobre BM.

O pH teve uma forte influência na capacidade de adsorção, sendo um parâmetro importante para ser controlado. De acordo com Jiang e Hu (2019), os valores de pH afetam não apenas as propriedades de carga superficial, os grupos funcionais e o grau de ionização do adsorvente no banho, mas também as propriedades estruturais das moléculas de corante.

A adsorção de cátions é favorecida em  $\text{pH} > \text{PCZ}$ , enquanto a adsorção de ânions é favorecida em  $\text{pH} < \text{PZC}$  (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006). O azul de metileno é um corante catiônico, portanto, carregado positivamente. A adsorção de AM será favorecida em valores de pH mais altos, devido à superfície do adsorvente estar negativamente carregada. O amarelo de tartrazina é um corante aniônico, portanto, negativamente carregado e a adsorção AT será favorecida nos valores de pH mais baixos, pois a superfície do adsorvente estará carregada positivamente.

Como visualizado na análise de FTIR, na superfície do BM há hidroxilas ( $-\text{OH}$ ) e carboxilas ( $-\text{COOH}$ ). Este grupo tem  $\text{pK}_a$  que varia de 3,8 a 5,0 (PAVAN

et al., 2008). Em um baixo pH de solução, ocorre uma protonação da carboxila impedindo a atração eletrostática do azul de metileno, reduzindo assim a capacidade de adsorção. Para a adsorção do amarelo de tartrazina (em baixo pH), pode ocorrer a interação eletrostática entre os grupos protonados do BM e o corante ácido. Além disso, a menor adsorção de AT em pH alcalino é devido à presença de íons  $\text{OH}^-$  em excesso competindo com os ânions ( $\text{SO}_3^-$ ) do corante por sítios de adsorção. Já a maior adsorção de AM em pH alcalino, é devido a abundância de íons  $\text{OH}^-$  interagindo com os grupos amino da molécula (CHAARI et al., 2019).

#### 4.2.2 Cinética, Isoterma e Termodinâmica

Experimentos cinéticos de adsorção foram conduzidos em pH 11 para AM e pH 2 para AT, objetivando investigar o efeito do tempo de contato e para obter os parâmetros cinéticos resultantes. Nas figuras 12 e 13 podemos analisar os dados experimentais da cinética de adsorção do AM e AT, respectivamente, sobre o BM. Destaca-se uma alta taxa de adsorção nos primeiros minutos para todas as temperaturas avaliadas e para ambos adsorvatos. O azul de metileno com apenas 5 minutos adsorveu mais de 50% da capacidade total, enquanto que o amarelo de tartrazina demorou três vezes mais (15 minutos). Com o decorrer do tempo, a capacidade de adsorção diminuiu gradualmente para os dois corantes, até atingir o equilíbrio em aproximadamente 240 min para AM e 300 min para AT. Foi possível observar que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura para AM (figura 12) e diminui com o aumento da temperatura para AT (figura 13).

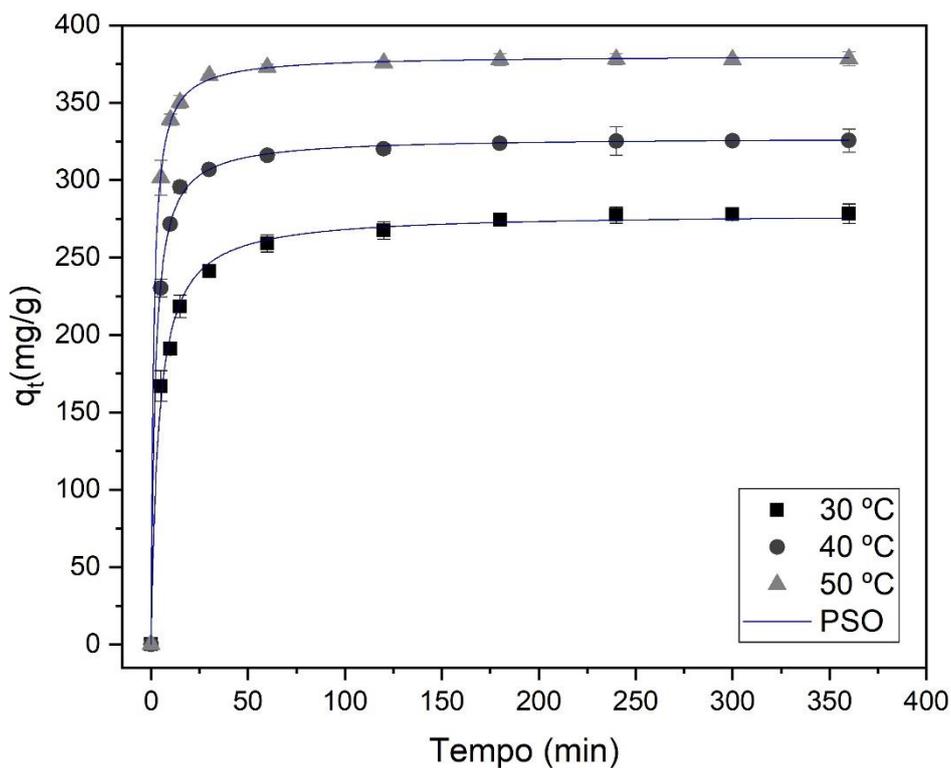


Figura 12 – Cinética de adsorção e ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem do AM sobre BM ( $C_i = 500$  mg/L; pH 11).

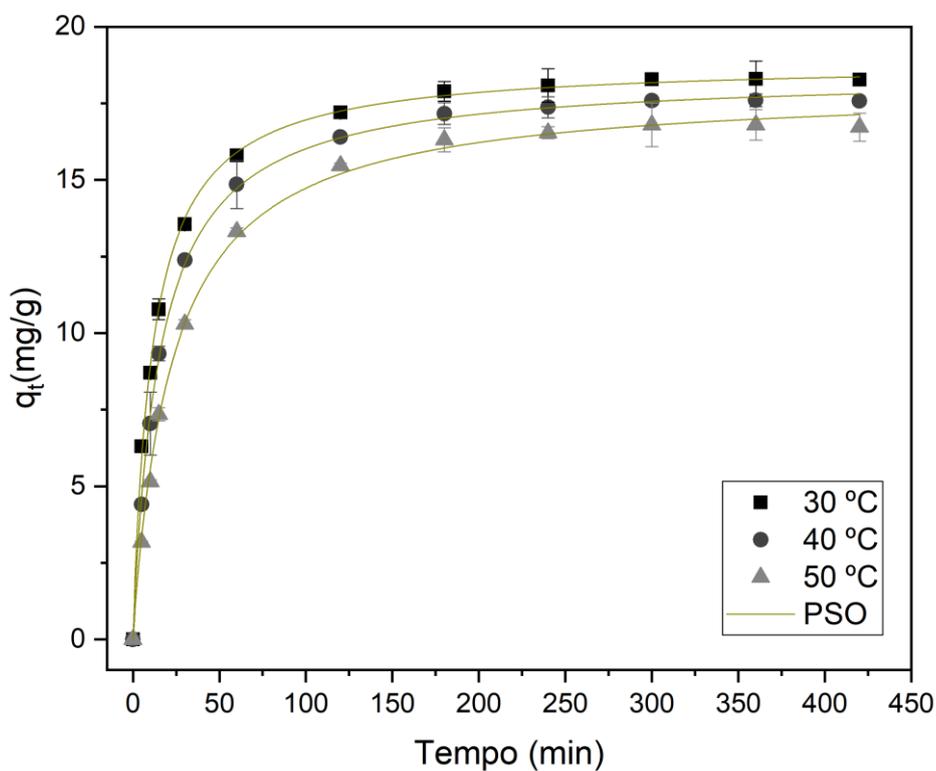


Figura 13 – Cinética de adsorção e ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem do AT sobre BM ( $C_i = 25$  mg/L; pH 2).

Os dados dos parâmetros cinéticos para adsorção de AM e AT em função do tempo, aplicando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula são resumidos na tabela 6. Para os dois corantes e temperaturas analisadas, a melhor correlação foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Este modelo representou melhor os dados experimentais em outros estudos, utilizando corantes com características diferentes e o bagaço de malte. Juchen et al. (2018), mostraram que modelo de pseudo-segunda ordem descreveu os dados experimentais para adsorção de azul reativo BF-5G em BM. Além disso, Jaikumar, Kumar e Prakash (2009) também obtiveram o modelo PSO como o melhor ajuste para a adsorção dos corantes AY-17 e AB-25 no BM. Um estudo que utilizou amarelo tartrazina, mas utilizando a serragem como adsorvente, obteve o melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem (BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017). O bom ajuste do modelo PSO sugere que a adsorção foi um processo de várias etapas envolvendo sorção na superfície e difusão para o interior do adsorvente (GAUTAM et al., 2015). O modelo de difusão intrapartícula obteve um baixo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para ambos os corantes. Esse resultado já era esperado, pois como visto na avaliação textural do adsorvente, o mesmo possui poros grandes e uma baixa área superficial específica, não sendo limitado pela difusão intrapartícula.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos da adsorção de AM e AT sobre BM, em diferentes temperaturas.

Modelo cinético	Azul de metileno			Amarelo de tartrazina		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	30 ± 1	40 ± 1	50 ± 1	30 ± 1	40 ± 1	50 ± 1
<b>PPO</b>						
$q_e$ (mg/g)	266,919	318,105	371,834	17,6845	17,0957	16,4026
$k_f$ (1/min)	0,14502	0,22931	0,30863	0,06234	0,04843	0,03442
$R^2$	0,96224	0,98977	0,99251	0,97664	0,98789	0,99206
$X^2$ ( $10^{-9}$ )	261,365	94,8856	93,4145	0,83367	0,44627	0,29719
<b>PSO</b>						
$q_e$ (mg/g)	278,579	327,663	380,496	18,8544	18,4527	18,0458
$k_s$ (g/mg min)	0,00091	0,00150	0,00206	0,00475	0,00356	0,00246
$R^2$	<b>0,99556</b>	<b>0,99926</b>	<b>0,99988</b>	<b>0,99900</b>	<b>0,99931</b>	<b>0,99845</b>

$X^2 (10^{-9})$	<b>30,7075</b>	<b>6,82531</b>	<b>1,50737</b>	<b>0,03553</b>	<b>0,02556</b>	<b>0,05792</b>
<b>Elovich</b>						
$\beta$ (mg/g)	0,03954	0,05483	0,06885	0,36707	0,33203	0,29883
$\alpha$ (mg/g min)	6705,55	5,148E6	1,57E10	8,54905	3,92569	1,83780
$R^2$	0,98395	0,97974	0,98918	0,97155	0,96467	0,96888
$X^2 (10^{-9})$	111,127	187,831	134,952	1,01552	1,30162	1,16495
<b>DI</b>						
$k_{id}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	56,4865	59,5583	65,4336	4,16000	4,23145	4,06575
C (mg/g)	69,9481	115,028	151,813	1,70067	0,54175	1,68E-21
$R^2$	0,80911	0,65254	0,57396	0,91825	0,92065	0,92548
$X^2 (10^{-9})$	1321,40	3222,14	5315,68	2,91766	2,92304	2,78927

As diferenças cinéticas entre a adsorção do azul de metileno e o amarelo de tartrazina podem ser explicadas devido aos diferentes mecanismos de adsorção associados aos corantes. Como mencionando anteriormente, o bagaço de malte possui vários sítios ativos interagindo com as moléculas dos corantes. As interações podem ser por: (i) grupos funcionais de superfície como hidroxila e carboxila; (ii) grupos contendo oxigênio disponíveis para formar ligações pontes de hidrogênio com as espécies de corantes; (iii) elétrons  $\pi$  deslocados dentro do carbono  $sp^2$  interagindo com pares de elétrons solitários de átomos e os elétrons livres nos anéis aromáticos das moléculas de corantes (interação  $\pi$ - $\pi$ ) (KIM et al., 2015; LEE et al., 2011; PEI; CHENG, 2012; VARGAS et al., 2011).

Considerando as estruturas químicas das moléculas de corantes (quadro 1 e 2), podemos destacar que as diferenças de tempo cinético, entre AM e AT, sugerem diferentes interações entre adsorvato-adsorvente. Para a adsorção de AM, três tipos de interações são esperadas, conforme demonstrado na figura 14: (i) a atração eletrostática entre os grupos amino positivamente carregados e os grupos de superfície contendo oxigênio carregados negativamente; (ii) ligações de hidrogênio (conhecidas como não-eletrostáticas); (iii) interação  $\pi$ - $\pi$  entre os elétrons  $\pi$  localizados nos anéis aromáticos conjugados do adsorvente e as moléculas de corante. No corante AT, figura 15, a interação  $\pi$ - $\pi$  pode ser a mais predominante no processo de adsorção. Os grupos sulfonados do AT podem neutralizar parte da interação eletrostática com grupos contendo oxigênio da superfície do BM.

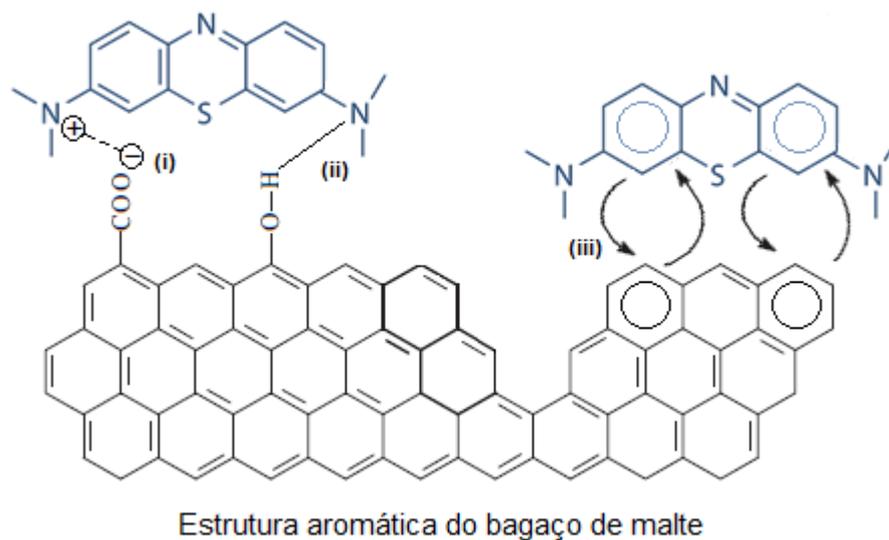


Figura 14 – Esquema de mecanismo entre a superfície do BM e o corante AM. (i) interação eletrostática; (ii) ligação de hidrogênio; (iii) interação  $\pi$ - $\pi$ .

Fonte: Autoria própria.

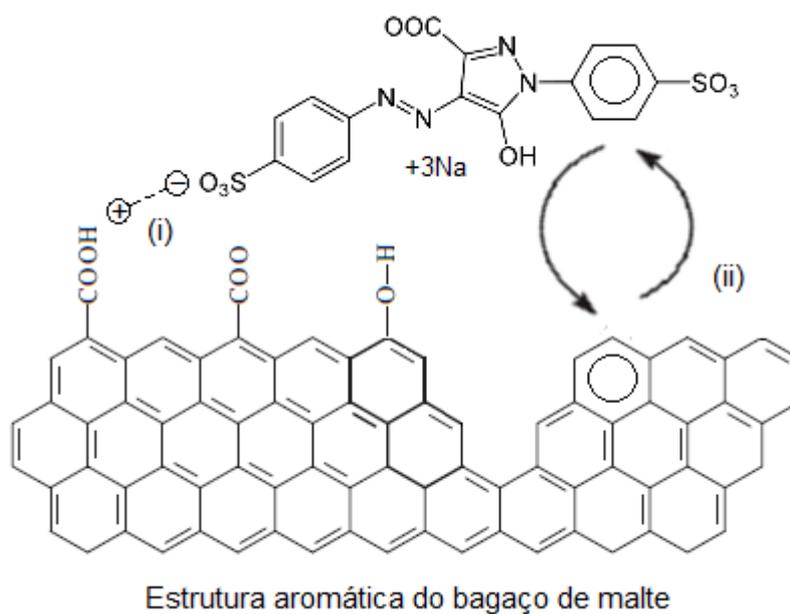


Figura 15 – Esquema de mecanismo entre a superfície do BM e o corante AT. (i) interação eletrostática; (ii) interação  $\pi$ - $\pi$ .

Fonte: Autoria própria.

A linearização da equação de Arrhenius (equação 5), para o cálculo da energia de ativação (EA), através da constante cinética, é mostrada na figura 16.

O valor calculado para EA no bagaço de malte foi de: 33,28 kJ/mol para adsorção de AM e -26,75 kJ/mol para adsorção de AT. O valor positivo de energia de ativação em AM implica que o aumento da temperatura favorece a adsorção, revelando uma natureza endotérmica. O valor negativo de EA em AT demonstra uma natureza exotérmica no processo. Outro estudo, também, obteve mecanismos diferentes de adsorção para um mesmo adsorvente (carvão de alcachofra), utilizando corante ácido e básico. No estudo em questão, o corante básico apresentou um caráter endotérmico, enquanto o corante ácido apresentou um caráter exotérmico (YU; LUO, 2014).

Para comparação, na pesquisa de Han et al. (2010), a energia de ativação para o azul de metileno no adsorvente bagaço de trigo foi 24,24 kJ/mol. O bagaço de trigo possui características similares ao bagaço de malte, com isso o valor encontrado no presente trabalho está de acordo com o valor encontrado pelos colaboradores.

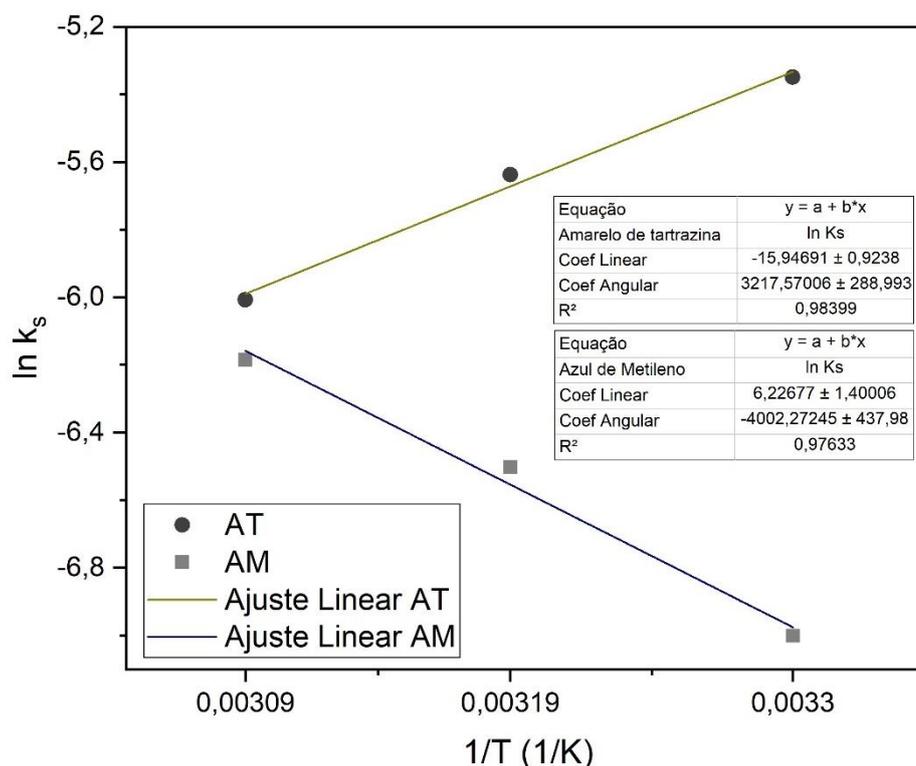


Figura 16 – Aplicação da equação de Arrhenius para adsorção de AM e AT

As isotermas de adsorção para os corantes AM e AT estão ilustradas nas figuras 17 e 18, respectivamente. Conforme ilustrado nas figuras, a capacidade de adsorção no equilíbrio aumenta com concentrações crescentes dos corantes, até

que se estabiliza. As isotermas possuem a forma não linear e convexas para cima, indicando adsorções favoráveis (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993). Para o AT (figura 18) foi possível notar uma isoterma mais favorável que para o AM. Também é possível observar, nas figuras 17 e 18, os ajustes dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais.

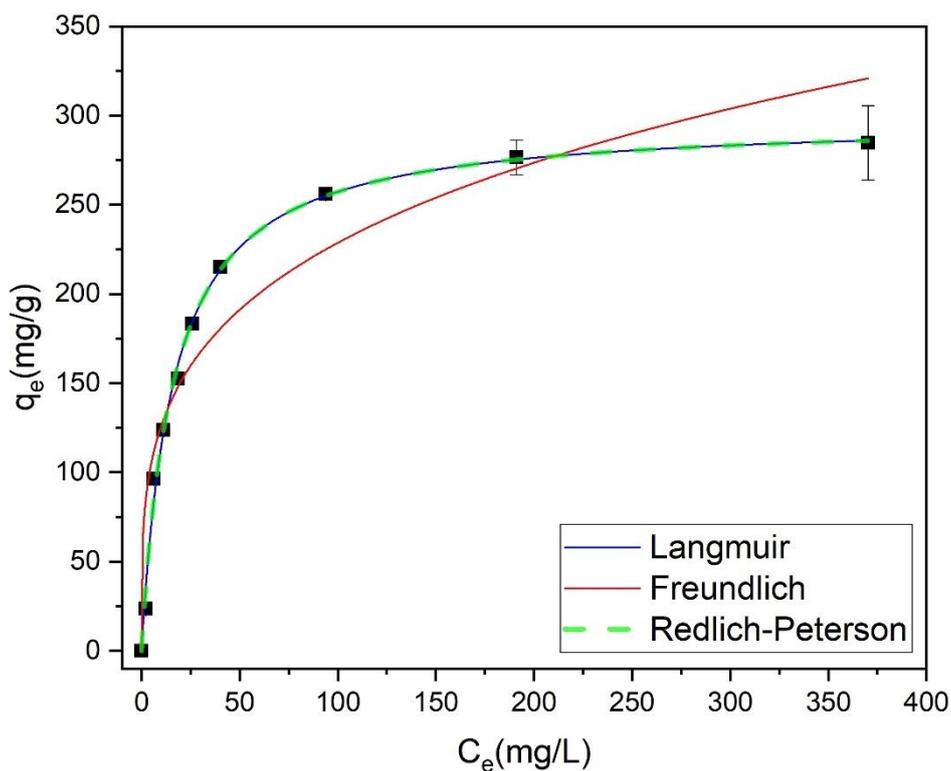


Figura 17 – Isoterma de adsorção e ajuste de modelos do azul de metileno sobre BM (30 °C; pH 11).

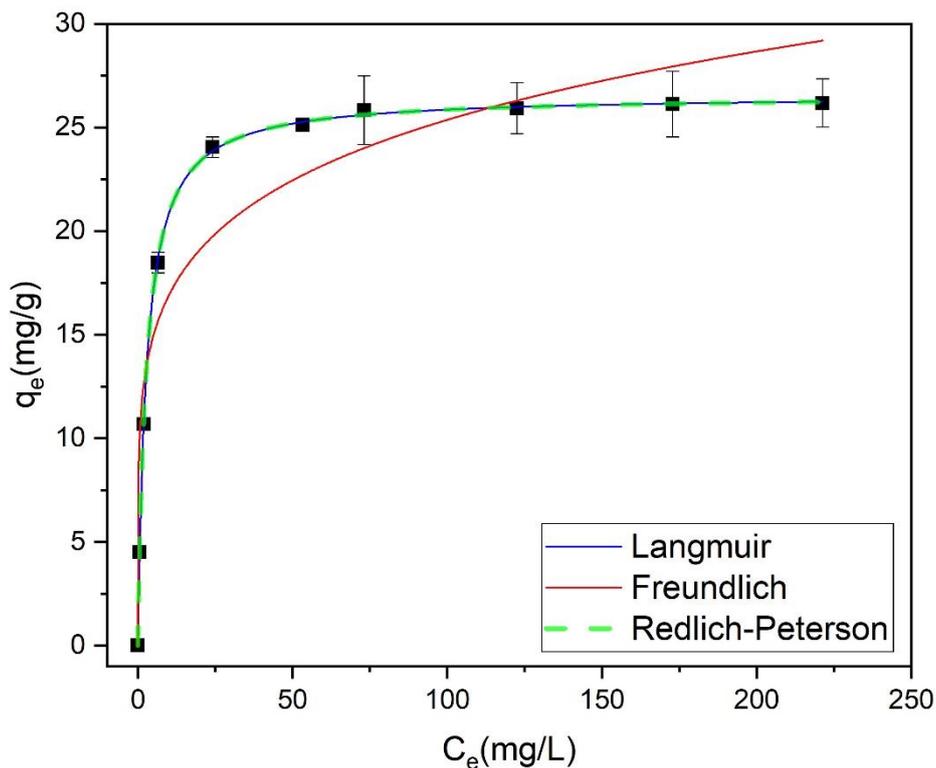


Figura 18 – Isoterma de adsorção e ajuste de modelos do amarelo de tartrazina sobre BM (30 °C; pH 2).

Analisando a tabela 7, observa-se que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais ( $R^2 > 0,99$ ) para ambos corantes. No presente estudo, a capacidade máxima de adsorção calculada ( $q_m$ ) utilizando o BM, foi de 298,35 mg/g para AM e 26,57 mg/g para AT. Os desvios entre os dados experimentais ( $Q_{exp}$ ) e o valor calculado pelo modelo ( $q_m$ ) foram pequenos: 4,78% para AM e 1,50% para AT. A constante de Langmuir ( $k_L$ ) foi de 0,06268 L/mg e 0,36353 L/mg para AM e AT, respectivamente, e está relacionada com a energia de sorção.

O modelo de Langmuir representou melhor os dados experimentais em outros estudos de adsorção com diferentes corantes, utilizando o BM (FONTANA et al., 2016; JUCHEN et al., 2018; RODRIGUES et al., 2004). Além disso, um bom ajuste ao modelo de Langmuir foi observado para a adsorção de amarelo de tartrazina em soja desmineralizada e cinzas de fundo (MITTAL, A; MITTAL, J; KURUP, 2006), e para a adsorção de azul de metileno em folhas de goiabeira (PONNUSAMI; VIKRAM; SRIVASTAVA, 2008). De fato, como pode ser visto, o modelo de Langmuir se adequa muito bem para o adsorvente bagaço de malte, e

na adsorção dos corantes amarelo de tartrazina e azul de metileno em materiais naturais de origem vegetal.

O modelo Redlich-Peterson inclui três parâmetros ajustáveis, e obteve um ótimo ajuste aos dados experimentais para os dois corantes analisados. Ele foi aplicado como um comparativo entre os modelos de Langmuir e Freundlich. Como pode ser visto na Tabela 7, o parâmetro  $g$  da Redlich-Peterson foi a unidade para os dois corantes, corroborando que o modelo de melhor ajuste é o de Langmuir. A isoterma de Freundlich não se ajustou bem, tendo um menor coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,90137$  e  $0,89597$ ) e um maior qui-quadrado para ambos corantes analisados. A isoterma de Freundlich é bem conhecida por dar uma excelente representação de muitos dados para pressões parciais ou concentrações altas e não é uma relação razoável para soluções diluídas (REDLICH; PETERSON, 1959).

Tabela 7 – Parâmetros da isoterma de adsorção do AM e AT sobre BM.

Modelo de isoterma	Azul de Metileno	Amarelo de Tartrazina
<b><math>Q_{exp}</math> (mg/g)</b>	284,750	26,175
<b>Freundlich</b>		
$k_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	69,5085	11,25299
$n$	3,86693	5,66636
$R^2$	0,90137	0,89597
$X^2$ (10 <sup>-9</sup> )	1003,48	10,3989
<b>Langmuir</b>		
$q_m$ (mg/g)	298,351	26,5678
$k_L$ (L/mg)	0,06268	0,36353
$R^2$	<b>0,99540</b>	<b>0,99977</b>
$X^2$ (10 <sup>-9</sup> )	<b>46,7934</b>	<b>0,02249</b>
<b>Redlich-Peterson</b>		
$k_{RP}$ (L/g)	18,6722	9,61945
$a_{RP}$ (mg/L) <sup>-g</sup>	0,06242	0,36059
$g$	1,00049	1,00087
$R^2$	0,99474	0,99974
$X^2$ (10 <sup>-9</sup> )	53,4760	0,02552

Uma possível explicação para o corante AT ter adsorvido menos com uma isoterma mais favorável (constante  $k_L$ ), é o fato das moléculas do corante terem uma tendência a se autoassociar em soluções aquosas, formando dímeros (COATES, 1969). A agregação do corante se dá principalmente pela inversão das ligações pontes de hidrogênio, existentes na molécula do corante (KIM et al.,

2015). No corante ácido, a ligação de hidrogênio se forma no grupo carboxilato, podendo ocorrer a agregação conforme ilustrado na figura 19. Nessa situação, há mais possibilidades de atração do corante pelo adsorvente, mas por efeito estérico, conformação molecular e geometria desfavorável, o equilíbrio é atingido com um patamar menor. Com isso, espera-se uma influência principalmente na capacidade de fisissorção das moléculas no adsorvente, uma vez que o adsorvato encontrará resistências para atingir os sítios do bagaço de malte.



Figura 19 – Agregação das moléculas de corante amarelo de tartrazina.

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 8, há uma relação de alguns trabalhos que utilizaram o bagaço de malte, ou adsorveram azul de metileno e amarelo de tartrazina utilizando outras fontes naturais como adsorvente, e a quantidade máxima adsorvida por cada um. Como a quantidade adsorvida depende de vários fatores como o tipo de adsorvente, temperatura, pH da solução, concentração inicial, entre outros, só foi considerado o melhor valor encontrado por cada trabalho, independente das condições de operação.

Analisando a tabela 8 nota-se que o amarelo de tartrazina obteve uma remoção em BM superior a serragem e levemente superior a soja desmineralizada, as quais, também, são consideradas biomassas lignocelulósicas. O amarelo de tartrazina em BM apresentou uma capacidade de remoção semelhante ao Laranja AO-7, que também é um corante ácido. O

corante básico azul de metileno obteve uma alta taxa de remoção em BM, similar a outros adsorventes de origem vegetal (casca de jaca e folhas de goiabeira).

Tabela 8 – Máxima capacidade de adsorção para BM e outras fontes adsorventes.

Adsorvente	Corante	$Q_m$ (mg/g)	Referência
BM	Azul de metileno	298,35	Presente estudo.
BM	Amarelo de tartrazina	26,57	Presente estudo.
BM	Laranja D-TGL 182%	23,20	(FONTANA et al., 2016).
BM	Azul BF-5 G	42,58	(JUCHEN et al., 2018).
BM	Laranja AO-7	30,47	(RODRIGUES et al., 2004).
Casca de jaca	Azul de metileno	285,71	(HAMEED, 2009).
Folhas de goiabeira	Azul de metileno	295,04	(PONNUSAMI et al., 2008).
Serragem	Amarelo de tartrazina	4,71	(BANERJEE et al., 2017).
Soja desmineralizada	Amarelo de tartrazina	21,29	(MITTAL et al., 2006).

Os parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do coeficiente angular e linear do gráfico de Van't Hoff,  $\ln K_e$  versus  $1/T$ , são resumidos na tabela 9. Valores negativos de  $\Delta G^0$  variando de -17,86 a -21,74 kJ/mol para AM e -18,29 a -18,63 kJ/mol para AT, na faixa de temperatura analisada, mostram que a adsorção do azul de metileno e amarelo de tartrazina em BM é um processo espontâneo e favorável. O valor positivo de  $\Delta S^0$  para ambos os corantes indicam um aumento no grau de liberdade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção (AROGUZ; GULEN; EVERS, 2008). O maior valor de entropia para o AM sugere uma maior desordem no processo de adsorção, devido a ligações de maior energia entre os grupos funcionais do BM e o corante.

O valor de entalpia positivo ( $\Delta H^0 > 0$ ) demonstra que o processo de adsorção de AM no BM é endotérmico e o valor de entalpia negativo ( $\Delta H^0 < 0$ ) indica que o processo de adsorção de AT no BM é exotérmico. Os sinais encontrados para a entalpia corroboram com a análise da energia de ativação realizada anteriormente. A magnitude dos valores de entalpia (tabela 9) sugerem que o processo de adsorção do azul de metileno possui quimissorção envolvida, enquanto o processo de adsorção do amarelo de tartrazina, forças de fisissorção, estando de acordo com a análise de mecanismos no estudo cinético. Para o azul de metileno foi sugerido mecanismos envolvendo ligações de hidrogênio na

superfície do bagaço de malte. Os mecanismos de adsorção não são completamente independentes, podendo haver uma contribuição conjunta.

No estudo de Fontana et al. (2016), as alterações de entalpia foram endotérmicas para a adsorção de laranja D-TGL 182% em BM. Outro estudo, que utilizou o mesmo corante (amarelo de tartrazina), mas aplicado em sementes de moringa (como adsorvente), obteve um processo exotérmico, com valores de semelhantes aos encontrados neste estudo (PAIXÃO et al., 2017). Por fim, Bulut e Aydin (2006) obtiveram um processo de adsorção endotérmico, com valores semelhantes, para o azul de metileno em cascas de trigo. Os estudos citados são importantes norteadores por terem sido empregados em adsorventes lignocelulósicos com corantes de características iguais ou semelhantes ao presente trabalho.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de AM e AT sobre BM.

Adsorvato	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
			303 K	313 K	323 K
AM	40,86	193,72	-17,86	-19,80	-21,74
AT	-13,19	16,81	-18,29	-18,46	-18,63

#### 4.2.3 Efeito da Mistura dos Corantes

Na figura 20a, é possível visualizar as soluções contendo cada um dos corantes e a mistura de ambos em pH 5. Da esquerda para direita estão dispostos: amarelo de tartrazina 50 mg/L, azul de metileno 50mg/L, mistura 1:1 50 mg/L. Como já era esperado, a mistura resultou em uma solução verde. Na figura 20b, observa-se a mistura antes e após a adsorção. Visualmente é possível notar que houve uma remoção de cor.

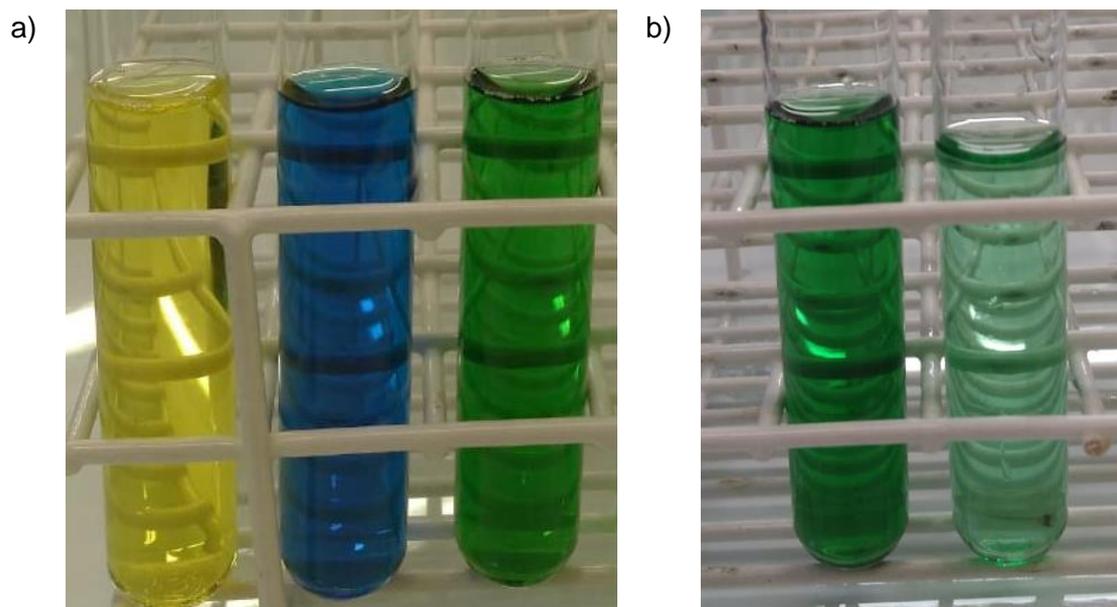


Figura 20 – Comparativo das soluções dos corantes.

Fonte: Autoria própria.

Na figura 21, observa-se o espectro na região de comprimento de onda da luz visível antes e após a adsorção. Novamente nota-se a remoção de cor para a mistura, se compararmos a intensidade do espectro antes (solução de 50 mg/L) e após a adsorção. Como os corantes não apresentam sobreposição de bandas no espectro, as absorvâncias podem ser consideradas aditivas (BASSETT et al., 1981; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Logo, foi possível estimar a concentração de equilíbrio da mistura pós-adsorção, através das absorvâncias nos dois comprimentos de onda.

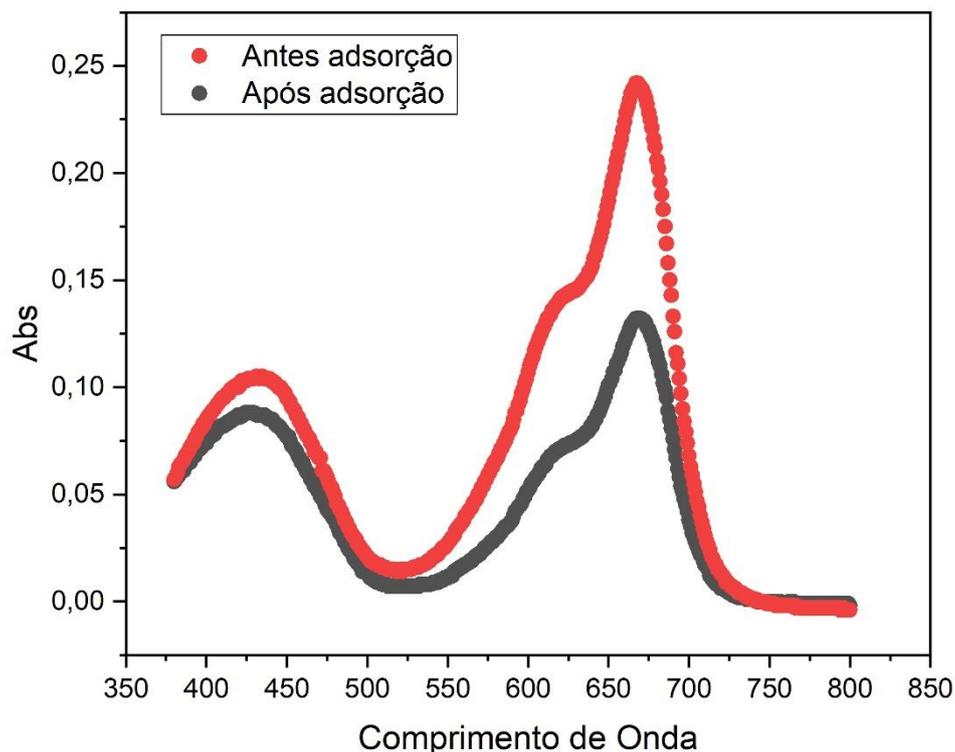


Figura 21 – Espectro UV-Vis da adsorção da mistura de corantes utilizando BM.

Na tabela 10 estão resumidos os resultados do teste da influência da mistura de corantes. Nota-se que individualmente, o azul de metileno e o amarelo de tartrazina removeram (em pH 5) 12,63 e 6,53 mg/g, respectivamente. A remoção não foi tão eficiente quanto nos testes anteriores (seção 4.2.2), devido não estar na condição ideal de pH para cada corante, e sim em um pH intermediário no qual fosse possível adsorver ambos.

Na mistura de corantes, observou-se o valor de remoção similar à média das adsorções em separado para o pH 5. Porém, analisando o espectro mostrado na figura 21, nota-se uma maior diminuição na região visível do azul de metileno (664 nm), em comparação com a região do amarelo de tartrazina (426 nm). Isso pode indicar que apesar da quantidade retida ser similar à média das adsorções (9,60 versus 9,58 mg/g), houve uma maior remoção das moléculas de azul de metileno pelos sítios, em relação ao amarelo de tartrazina. Tal fato, é corroborado pelas análises realizadas anteriormente (seção 4.2.2), em que o azul de metileno possuiu um maior patamar de isoterma de adsorção, a qual foi atribuído à

geometria longilínea mais favorável e aos mecanismos de quimissorção envolvidos. No estudo de adsorção bicomponente feito por Fideles (2017), foi observado o mesmo comportamento competitivo para a adsorção dos corantes básicos têxteis auramina e safranina em bagaço de cana carboxilado. O corante safranina foi mais competitivo pelos sítios que o corante auramina. Tal fato foi atribuído pela maior interação eletrostática do corante safranina em comparação ao auramina. O corante safranina possuía uma estrutura mais positiva e uma conformação mais favorável na superfície do bagaço de cana carboxilado.

Tabela 10 – Influência dos corantes misturados

Experimento	Condição (pH 5)	Q (mg/g)
1	Azul de metileno 50 mg/L	12,63
2	Amarelo de tartrazina 50 mg/L	6,53
3	AM e AT (1:1) Conc. total 50 mg/L	9,60
-	Média dos experimentos 1 e 2	9,58

## 5 CONCLUSÕES

O bagaço de malte mostrou ser um material promissor na adsorção de corantes, devido à capacidade de remoção alcançada e pelo fato de ser possível utilizá-lo sem tratamento químico prévio, tornando-o uma biomassa eco amigável.

A caracterização do material revelou que o mesmo possui uma quantidade elevada de carbono e uma alta volatilidade. Pela avaliação da estabilidade térmica, foi possível concluir que o material mantém suas propriedades físicas em uma faixa de temperatura até 150 °C. A avaliação morfológica identificou rugosidade, fissuras e fendas. O bagaço de malte possui uma baixa área superficial específica (6,79 m<sup>2</sup>/g) e apresenta cargas superficiais neutras (PCZ = 6,75), sendo uma característica versátil para o seu uso em adsorção.

O pH inicial da solução, tempo de contato e temperatura foram fatores importantes a serem considerados na adsorção dos corantes analisados. Portanto, vale ressaltar que para otimizar a capacidade máxima de adsorção nos adsorvatos AM e AT utilizando o bagaço de malte, é importante levar em conta esses três parâmetros. A capacidade máxima de remoção para AM está localizada em pH básico (11) e para AT em pH ácido (2). O tempo de contato para o equilíbrio do sistema foi atingido com 240 min para AM e 300 min para AT, e o modelo matemático com o melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem, para todas as condições. Diferentes mecanismos de adsorção foram sugeridos para os corantes analisados, em que o azul de metileno possuiu interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações  $\pi$ - $\pi$ , enquanto que para o amarelo de tartrazina a interação  $\pi$ - $\pi$  foi mais evidente.

As isotermas de adsorção para ambos os corantes foram favoráveis, sendo que o amarelo de tartrazina apresentou um formato mais íngreme em comparação ao azul de metileno, atribuído a agregação e geometria da molécula. O modelo de Langmuir apresentou melhor correlação de isoterma para os dois corantes e a capacidade máxima de adsorção estimada foi de 298,35 e 26,57 mg/g, respectivamente. Os valores negativos de  $\Delta G$  mostraram uma adsorção favorável dos corantes no BM. O azul de metileno desenvolveu um caráter endotérmico e o amarelo de tartrazina um caráter exotérmico. A

magnitude dos valores sugeriu que a adsorção do azul de metileno possuiu mecanismos de quimissorção envolvidos, enquanto que o amarelo de tartrazina fisissorção.

Foi constatado no experimento de mistura dos corantes, que no pH e concentração analisada, houve a remoção dos dois corantes. Entretanto, uma maior competição por parte do azul de metileno em relação ao amarelo de tartrazina foi identificada. Este fato indica que a geometria e os grupos funcionais do azul de metileno foram mais importantes nos mecanismos de adsorção. O bagaço de malte apresentou um bom desempenho na presença da mistura de corantes (azul e metileno e amarelo de tartrazina) em solução, porém obteve uma maior competição por azul de metileno.

Os resultados demonstraram que o BM pode ser considerado uma alternativa eficaz e de baixo custo para o tratamento de águas contendo corantes. O Brasil é rico em biodiversidade, onde as atividades do setor primário do agronegócio estão bem desenvolvidas. Utilizar rejeitos industriais para processos de maior valor agregado, com tecnologias de baixo impacto ambiental é de suma importância. Por meio destas tecnologias, é possível diminuir a produção de resíduos. Dessa forma, os objetivos propostos para o trabalho foram alcançados.

Face ao exposto sugere-se para trabalhos futuros: avaliar o potencial de adsorção do bagaço de malte utilizando efluente industrial real, avaliar o processo de dessorção do bagaço de malte e avaliar o comportamento do bagaço de malte em leito fixo.

## 6 REFERÊNCIAS

ADEGOKE, Kayode Adesina; BELLO, Olugbenga Solomon. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry**, v. 12, p. 8–24, dez. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>>.

AHMED, Muthanna J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 89–99, mar. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343715300270>>.

AHMED, Naveed et al. Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 927–934, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.142>>.

ALBADARIN, Ahmad B. et al. Mechanism analysis of tartrazine biosorption onto masau stones; a low cost by-product from semi-arid regions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 478–483, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.045>>.

ALEMDAR, Ayse; SAIN, Mohini. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008.

ALIYU, Salihu; BALA, Muntari. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 3, p. 324–331, 2011.

ALLER, Deborah; BAKSHI, Santanu; LAIRD, David A. Modified method for proximate analysis of biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 335–342, mar. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.012>>.

ALONSO, David Martin; WETTSTEIN, Stephanie G.; DUMESIC, James A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 24, p. 8075, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cs35188a>>.

ANDERSON, J. R.; PRATT, K. C. **Introduction to Characterization and Testing of Catalysts**. Australia: Academic Press, 1985.

ANUKAM, Anthony et al. Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 775–801, dez. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116304762>>.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 44 de 1977**. Brasília, DF: Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, 1977. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/RESOLUCAO\\_CNNPA\\_44\\_1977.pdf/](http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf/)>. Acesso em: 4 maio 2019.

ARAUJO, Cleide S. T. et al. Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using Moringa oleifera Seeds as Biosorbent. **Applied Bioremediation -**

**Active and Passive Approaches.** [S.l.]: InTech, 2013. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/applied-bioremediation-active-and-passive-approaches/bioremediation-of-waters-contaminated-with-heavy-metals-using-moringa-oleifera-seeds-as-biosorbent>>.

AROGUZ, Ayse Z.; GULEN, J.; EVERS, R.H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1503–1508, abr. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407003732>>.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. D3172-13. Annual Book of ASTM Standards.** West Conshohocken, PA: [s.n.], 2013.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-química Vol. 1.** 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

BAILEY, Susan E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, ago. 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135498004758>>.

BALDISSARELLI, Vanessa Zanon. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos.** 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BALOGUN, Ayokunle O.; SOTOUDEHNI AKARANI, Farid; MCDONALD, Armando G. Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, n. September, p. 8–16, set. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.009>>.

BANERJEE, Sushmita; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629–S1638, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005>>.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, jan. 1951. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01145a126>>.

BASSETT, J. et al. **Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa.** 4 ed ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1981.

BAUGHMAN, George L.; WEBER, Eric J. Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 2, p. 267–276, fev. 1994. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00051a013>>.

BELLO, Olugbenga Solomon.; ADEGOKE, Kayode Adesina.; AKINYUNNI, Opeyemi Omowumi. Preparation and characterization of a novel adsorbent from Moringa oleifera leaf. **Applied Water Science**, v. 7, n. 3, p. 1295–1305, 28 jun. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13201-015-0345-4>>.

BENINCÁ, CRISTINA. **DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO PONCEAU 4R E TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**. 2012. 143 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2012.

BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth. **Adsorption processes for water treatment and purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017. v. 45. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-58136-1>>.

BOREL, Lidja D.M.S. et al. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, n. April, p. 388–395, 2018.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria nº 1469/2000, de 29 de dezembro de 2000: Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade**. Brasília, DF: Fundação Nacional de Saúde, 2001. Disponível em: <[http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria\\_1469.pdf](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_1469.pdf)>. Acesso em: 3 maio 2019.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 2 maio 2019.

\_\_\_\_\_. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 2 maio 2019.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BULUT, Yasemin; AYDIN, Haluk. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 259–267, jun. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916406003791>>.

CALIMAN, F.A. et al. Sorption of Acid Yellow 23 from aqueous solutions onto soil. **Afinidad**, v. 66, n. 544, p. 465–473, 2009. Disponível em: <<https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/279567/367282>>.

CANETTI, Roberta. Na contramão de outros setores, agronegócio paranaense cresce e mostra força. **Gazeta do Povo**, 2018. Disponível em: <<https://www.gazetadopovo.com.br/especial-patrocinado/ccr-rodonorte/arteria-do-parana/index.jpp>>.

CARRIER, Marion et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011.

CASTRO, B et al. REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL VIOLETA REATIVO 5 UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA- DE- AÇUCAR NAS FORMAS BRUTA E ATIVADA. 2014, Guarujá: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014. p. 1–5.

Disponível em:  
<[http://www2.unifesp.br/home\\_diadema/eba2014/br/resumos/R0056-1.PDF](http://www2.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0056-1.PDF)>.  
Acesso em: 10 maio 2019.

CELAYA, Ana M.; LADE, Amanda T.; GOLDFARB, Jillian L. Co-combustion of brewer's spent grains and Illinois No. 6 coal: Impact of blend ratio on pyrolysis and oxidation behavior. **Fuel Processing Technology**, v. 129, n. 6, p. 39–51, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.004>>.

CERVBRASIL. **Yearbook 2016**. Disponível em:  
<[http://www.cervbrasil.org.br/novo\\_site/anuarios/CervBrasil-Anuario2016\\_WEB.pdf](http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/anuarios/CervBrasil-Anuario2016_WEB.pdf)>.

CHAARI, Islem et al. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, v. 1179, p. 672–677, mar. 2019. Disponível em:  
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286018313498>>.

CHEN, Dengyu et al. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, n. April, p. 228–237, 2018. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>>.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Ed. Universidade de São Paulo, 1981.

COATES, E. Aggregation of Dyes in Aqueous Solutions. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 85, n. 8, p. 355–368, 22 out. 1969. Disponível em:  
<<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1478-4408.1969.tb02909.x>>.

COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. [S.l.]: American Cancer Society, 2006. Disponível em:  
<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470027318.a5606>>.

CODEX ALIMENTARIUS. **JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME CODEX COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES**. Rome - Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016. Disponível em:  
<[www.codexalimentarius.org](http://www.codexalimentarius.org)>.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, jun. 2006. Disponível em:  
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405002452>>.

CRINI, Grégorio. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38–70, jan. 2005. Disponível em:  
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967000400125X>>.

CRINI, Grégorio; BADOT, Pierre-Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, abr. 2008. Disponível em:  
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670007001293>>.

DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, out. 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868600000828>>.

DALPONTE, Ithiara. **Degradação Fotocatalítica De Tartrazina Com Tio2 Imobilizado Em Esferas De Alginato**. 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

DAWOOD, Sara; SEN, Tushar Kanti; PHAN, Chi. Synthesis and Characterisation of Novel-Activated Carbon from Waste Biomass Pine Cone and Its Application in the Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution by Adsorption. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 1, p. 1818, 6 jan. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11270-013-1818-4>>.

DERKACHEVA, Olga; SUKHOV, Dmitry. Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy. **Macromolecular Symposia**, v. 265, n. 1, p. 61–68, maio 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200850507>>.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2ª ed ed. São Carlos, SP: RIMA, 2005.

DO, Duong D. **ADSORPTION ANALYSIS: EQUILIBRIA AND KINETICS**. London: Imperial College Press, 1998.

DOKE, Kailas Mahadeo; KHAN, Ejazuddin M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, n. 1, p. 25–44, 28 mar. 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11157-012-9273-z>>.

DOTTO, Guilherme L.; VIEIRA, Mery L G; PINTO, Luiz A A. Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6862–6868, 16 maio 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie2030757>>.

EL QADA, Emad N.; ALLEN, Stephen J.; WALKER, Gavin M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1–3, p. 103–110, 2006.

FAUS, Feingold Association of the United States. **36 colorants covering 80 countries**. Disponível em: <<http://www.feingold.org/Research/PDFstudies/List-of-Colorants.pdf>>. Acesso em: 28 maio 2019.

FERREIRA, Fernanda Teixeira. **Adsorção do corante Amarelo Tartrazina utilizando Carvão Ativado e Casca de Arroz**. 2013. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

FIDELES, Renata Aparecida. **Adsorção dos corantes Auramina-O e Safranina-T em bagaço de cana carboxilado: Estudos em sistemas mono- e bicomponente em batelada**. 2017. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2017.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FONTANA, Klaiani B. et al. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329–336, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.012>>.

FORGACS, Esther; CSERHÁTI, Tibor; OROS, Gyula. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, set. 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412004000340>>.

FOUST, S.A et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.

FRANCISKI, Mauro A. et al. Development of CO<sub>2</sub> activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.040>>.

FREUNDLICH, Herbert. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, 1 jan. 1906. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/zpch.1907.57.issue-1/zpch-1907-5723/zpch-1907-5723.xml>>.

GARCÍA, P.González. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. xxxx, p. 1393–1414, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>>.

GAUTAM, Ravindra Kumar et al. Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of Lantana camara: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 79–88, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.026>>.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, mar. 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1093019103000327>>.

GONÇALVES, Gilberto da C. et al. Utilization of brewery residues to produce granular activated carbon and bio-oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 908–916, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.089>>.

GOPAL, P.M.; SIVARAM, N.M.; BARIK, Debabrata. Paper Industry Wastes and Energy Generation From Wastes. **Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 83–97. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00007-9>>.

GUPTA, Meenal; GUPTA, Harsh; KHARAT, D. S. Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. **Environmental Technology and Innovation**, v. 10, p. 91–101, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.003>>.

GUPTA, Susmita Sen; BHATTACHARYYA, Krishna G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, fev. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>>.

GUPTA, V. K. et al. Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud, an Aluminum Industry Waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 7, p. 1740–1747, mar. 2004. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie034218g>>.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, jun. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>>.

HAMEED, B.H. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 344–350, fev. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408007292>>.

HAN, Runping et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140–1149, 17 mar. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.054>>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

IMMICH, ANA PAULA SERAFINI. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como Adsorvente**. 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Florianópolis, Florianópolis - SC, 2006.

INCE, Nilsun H; APIKYAN, Izzet G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4169–4176, dez. 2000. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135400001949>>.

INGLEZAKIS, Vassilis J.; POULOPOULOS, Stavros G. Design of Operations and Environmental Applications. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis**. Grécia: Elsevier, 2006. v. 29. p. 31–56. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444527837500021>>.

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

JIANG, Zhihong; HU, Dongying. Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 105–114, fev. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732218341242>>.

JORGE, Luiz Mário et al. **Caracterização Textural de Catalisadores e Outros Materiais: uma abordagem prática**. 1ª ed. Maringá: Eduem, 2016.

JUCHEN, Patricia Trevisani et al. Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7111–7118, 2018.

JUHLIN, L; MICHAELSSON, G; ZETTERSTROM, O. Toxicology: Abstracts and comments colouring matters. **Food and Cosmetics Toxicology**, v. 11, n. 4, p.

685–710, jan. 1973. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0015626473803530>>.

KABDAÇH, I.; TÜNAY, O.; ORHON, D. Wastewater control and management in a leather tanning district. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 261–267, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00393-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00393-5)>.

KALDERIS, Dimitrios et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 6809–6816, out. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852408000795>>.

KAMBO, Harpreet Singh; DUTTA, Animesh. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>>.

KIM, Han et al. Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1191–1196, jan. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X14002822>>.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. 7ª ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

KURNIAWAN, Alfin; ISMADJI, Suryadi. Potential utilization of *Jatropha curcas* L. press-cake residue as new precursor for activated carbon preparation: Application in methylene blue removal from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 5, p. 826–836, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2011.03.001>>.

LAGREGEN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetensk Handl**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, Irving. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>>.

LEE, Dong Wook et al. Highly controllable transparent and conducting thin films using layer-by-layer assembly of oppositely charged reduced graphene oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3438–3442, 2011.

LI, Qingzhu et al. Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 7, p. 4298–4303, 2009.

LI, Wen Hong et al. Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 179–185, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.020>>.

LIN, Long et al. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 437–443, maio 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.048>>.

LIU, Guorui et al. Insights into the emission reductions of multiple unintentional persistent organic pollutants from industrial activities. **Chemosphere**, v. 144, p. 420–424, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.021>>.

LOW, K. S.; LEE, C. K.; LIEW, S. C. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 1–2, p. 59–64, 2000.

LOW, Kun-She; LEE, Chnoong Kheng; LOW, Choy Hoong. Sorption of chromium (VI) by spent grain under batch conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 9, p. 2128–2134, 28 nov. 2001. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.2058>>.

LOW, M. J. D. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. **Chemical Reviews**, v. 60, n. 3, p. 267–312, 1 jun. 1960. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/cr60205a003>>.

MASCARENHAS, JEAN MÁRCIA OLIVEIRA. **CORANTES EM ALIMENTOS: PERSPECTIVAS, USO E RESTRIÇÕES**. 1998. 158 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 1998.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5ª ed. New York: McGraw-Hill International, 1993.

MCKAY, G. The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15–20, 1980. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043135480900378>>.

MILONJIĆ, S. K.; RUVARAC, A. L.; ŠUŠIĆ, M. V. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. **Thermochimica Acta**, v. 11, n. 3, p. 261–266, 1975.

MILONJIĆ, Slobodan K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.

MITTAL, Alok; MITTAL, Jyoti; KURUP, Lisha. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials-Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 567–578, 2006.

MONTUSIEWICZ, A. et al. Hydrodynamic cavitation of brewery spent grain diluted by wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 946–956, 2017.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

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

MUSSATTO, Solange I. Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 7, p. 1264–1275, maio 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jsfa.6486>>.

\_\_\_\_\_. Effect of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose

from brewer's spent grain. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 43, n. 2, p. 124–129, 2008.

\_\_\_\_\_. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2450–2457, abr. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.025>>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NEBAGHE, K.C. et al. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand. **Fluid Phase Equilibria**, v. 430, n. li, p. 188–194, dez. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.003>>.

NISHINO, Takashi; MATSUDA, Ikuyo; HIRAO, Koichi. All-cellulose composite. **Macromolecules**, v. 37, n. 20, p. 7683–7687, 2004.

OLIVEIRA, Fabiano Mendonça. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. 2016. 163 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

OLIVEIRA, Tainá; LIMA, Jandir. A distribuição espacial da indústria têxtil no Estado do Paraná. **Revista FAE**, v. 20, n. 1, p. 171–184, 2017. Disponível em: <<https://revistafae.fae.edu/revistafae/article/viewFile/170/437>>.

PAIXÃO, Rebecca Manesco et al. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85–97, 2017.

PALMER, John J. **How To Brew: Everything You Need to Know to Brew Great Beer Every Time**. 4<sup>a</sup> ed. [S.l.]: Brewers Publications, 2017.

PASQUALI, C.E.López; HERRERA, H. Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues. **Thermochimica Acta**, v. 293, n. 1–2, p. 39–46, 1997.

PATTIYA, Adisak. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1959–1967, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.117>>.

PAVAN, Flavio A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 703–712, fev. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407007406>>.

PEI, Songfeng; CHENG, Hui Ming. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>>.

PNUMA, Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. **Executive Summary Water Report**. [S.l.: s.n.], 2016. Disponível em: <[http://www.wwqa-documentation.info/assets/executive\\_summary\\_en\\_unep\\_waterreport2.pdf](http://www.wwqa-documentation.info/assets/executive_summary_en_unep_waterreport2.pdf)>. Acesso em: 28 maio 2019.

PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 276–286, 2008.

PUBCHEM. **Methylene blue database.** Disponível em: <[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methylene\\_blue](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methylene_blue)>. Acesso em: 10 maio 2019a.

\_\_\_\_\_. **Tartrazine yellow database.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/164825>>. Acesso em: 10 maio 2019b.

QUANTACHROME, Instruments. **Operation Manual - Part Number 05079.** . Graz, Austria: NOVWIN. , 2008

RAFAEL, HELDER MARTINS. **BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO REAFIX SUPER 2R COM BAGAÇO DE MALTE.** 2015. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, PR, 2015.

RAFATULLAH, Mohd et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>>.

RAO, Pratima; SUDERSHAN, R.V. Risk assessment of synthetic food colours: a case study in Hyderabad, India. **International Journal of Food Safety, Nutrition and Public Health**, v. 1, n. 1, p. 68, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1504/ijfsnph.2008.018857>>.

RAVAL, Nidhi et al. Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development. **Basic Fundamentals of Drug Delivery.** [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 369–400. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128179093000108>>.

REDLICH, O.; PETERSON, D L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, jun. 1959. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150576a611>>.

RIDOUTT, Bradley G.; PFISTER, Stephan. A revised approach to water footprinting to make transparent the impacts of consumption and production on global freshwater scarcity. **Global Environmental Change**, v. 20, n. 1, p. 113–120, fev. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959378009000703>>.

RIEDEL, G. **Controle sanitário dos alimentos.** São Paulo: Loyola, 1987.

RIGONI, Roberta Eletízia. **Degradação de Corante Alimentício Amarelo Crepúsculo Utilizando Fotocatálise.** 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2006.

RODRIGUES, José et al. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. **Separation and Purification Technology**, v. 40, n. 3, p. 309–315, 2004.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J; SING, K.S.W. **Adsorption by Powders & Porous Solids.** London: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 1984. v. 19.

SAHA, Papita; CHOWDHURY, Shamik. Insight Into Adsorption Thermodynamics. **Thermodynamics**. India: InTech, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/thermodynamics/insight-into-adsorption-thermodynamics>>.

SAHU, Omprakash; SINGH, Nagender. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. [S.l.]: Elsevier, 2019. v. 13. p. 367–416. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7>>.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>>.

SANNA, Aimaro et al. Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10695–10703, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.092>>.

SANTAMARINA, J C et al. Specific surface: determination and relevance. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 39, n. 1, p. 233–241, fev. 2002. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/t01-077>>.

SANTANA, M.F.S. et al. ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE DA FIBRA ALIMENTAR DO ALBEDO DE LARANJA. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261–273, 30 set. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v14n3p261-273>>.

SANTOS, Danilo Martins et al. Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 125–133, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.051>>.

SAVIN, I.-I; BUTNARU, Romen. Wastewater characteristics in textile finishing mills. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 7, p. 859–864, 2008. Disponível em: <[http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol7/no6/42\\_Irina\\_Savin.pdf](http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol7/no6/42_Irina_Savin.pdf)>.

SEAB, Secretaria da Agricultura e Abastecimento. **Área e Produção Agrícola no Estado do Paraná e comparativo com o Brasil**. Curitiba, PR: Departamento de Economia Rural, 2018. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=137>>. Acesso em: 28 maio 2019.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SHAUL, Glenn M. et al. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. **Chemosphere**, v. 22, n. 1–2, p. 107–119, jan. 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004565359190269J>>.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with

special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1 jan. 1985. Disponível em: <<http://publications.iupac.org/pac/pdf/1985/pdf/5704x0603.pdf>>.

SINGH, Kamaljit; ARORA, Sucharita. Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 807–878, 6 abr. 2011. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380903218376>>.

SINGH, N.B. et al. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, ago. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>>.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOULIKIDES, T. N. **Physical Chemistry I**. Athens, Greece: Symetria Editions, 1989.

SMITH, Brian C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2ª ed. United States: CRC Press, 2011.

SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS. **Introduction to the Colour Index : Classification System and Terminology**. . Bradford, UK: [s.n.], 2013. Disponível em: <<http://www.colour-index.com/assets/files/upl/Introduction-to-the-Colour-Index-classification-system-and-terminology-April-2013.pdf>>. Acesso em: 2 maio 2019.

SONG, Chuncai et al. Nonisothermal Catalytic Liquefaction of Corn Stalk in Subcritical and Supercritical Water. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 1, p. 90–96, jan. 2004. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0300141>>.

SONG, Wen et al. High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 550–557, ago. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415001236>>.

SPOSITO, Garrison. The Environmental Chemistry of Aluminum Library of Congress Cataloging-in-Publication Data The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides. p. 26–20, 1996. Disponível em: <[https://www.ars.usda.gov/arsuserfiles/20360500/pdf\\_pubs/P1381.pdf](https://www.ars.usda.gov/arsuserfiles/20360500/pdf_pubs/P1381.pdf)>.

SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 257–267, 2006.

SUN, X. F. et al. Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 1, p. 15–26, 2005.

SZYGUŁA, Agata et al. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering**

**Aspects**, v. 330, n. 2–3, p. 219–226, 2008.

TAN, Liang et al. Aerobic decolorization, degradation and detoxification of azo dyes by a newly isolated salt-tolerant yeast *Scheffersomyces spartinae* TLHS-SF1. **Bioresource Technology**, v. 203, p. 287–294, mar. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415016880>>.

TARLEY, César Ricardo; ARRUDA, Marco Aurélio. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987–995, 2003.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 jan. 2015. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-2014-1117.xml>>.

TRAN, Hai Nguyen et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>>.

TRAN, Hai Nguyen; YOU, Sheng Jie; CHAO, Huan Ping. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>>.

TREYBAL, Robert Ewald. **Mass-Transfer Operations**. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1980.

UDDIN, Md Tamez et al. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 53–60, 2009.

VANREPELEN, Kenny et al. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. **Waste Management and Research**, v. 32, n. 7, p. 634–645, 2014.

VANSANT, E.F.; VOORT, P. Van Der; VRANCKEN, K.C. Chapter 2 Physical characterization of the silica surface. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface**. Belgium: Elsevier, 1995. v. Volume 93. p. 31–58. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299106815107>>.

VARGAS, Alexandro M.M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 722–730, abr. 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711001112>>.

WANG, Chunying et al. Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale. **Agricultural Water Management**, v. 180, p. 205–211, jan. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378377416302852>>.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963. Disponível em: <[refhub.elsevier.com/S0959-6526\(17\)32249-7/sref47](http://refhub.elsevier.com/S0959-6526(17)32249-7/sref47)>.

WORCH, Eckhard. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin, Boston: DE GRUYTER, 2012. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/books/9783110240238/9783110240238/9783110240238.xml>>.

WU, Feng-Chin et al. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21–27, 1 ago. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.006>>.

YAGUB, Mustafa T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>>.

YU, Lei; LUO, Yong-ming. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 220–229, mar. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.016>>.

YURDAKAL, Sedat et al. (Photo)catalyst Characterization Techniques. **Heterogeneous Photocatalysis**. Italy: Elsevier, 2019. p. 87–152. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444640154000043>>.

## APÊNDICE A

Para realizar a leitura das concentrações remanescentes dos corantes no processo de adsorção em batelada, foi necessário construir uma curva de calibração para os corantes utilizados nos experimentos. Primeiramente, foi realizado uma varredura das amostras, para confirmar o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorvância de cada corante (figuras A1 e A2). Para o azul de metileno e o amarelo de tartrazina, o  $\lambda$  máximo encontrado foi de 664 nm e 426 nm, respectivamente.

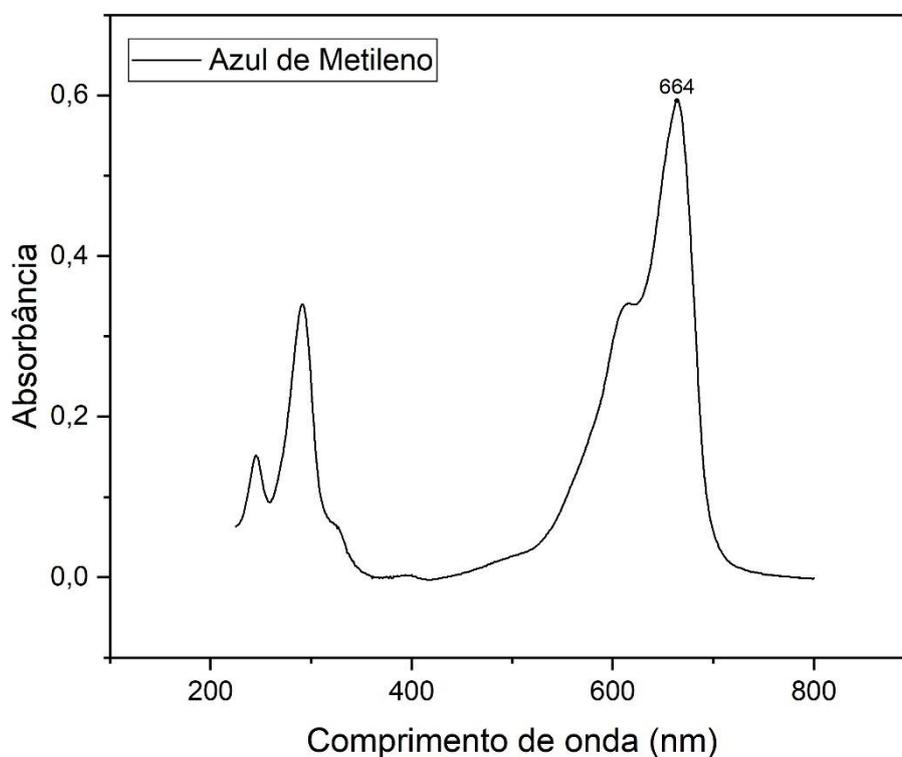


Figura A1 – Varredura comprimento de onda azul de metileno.

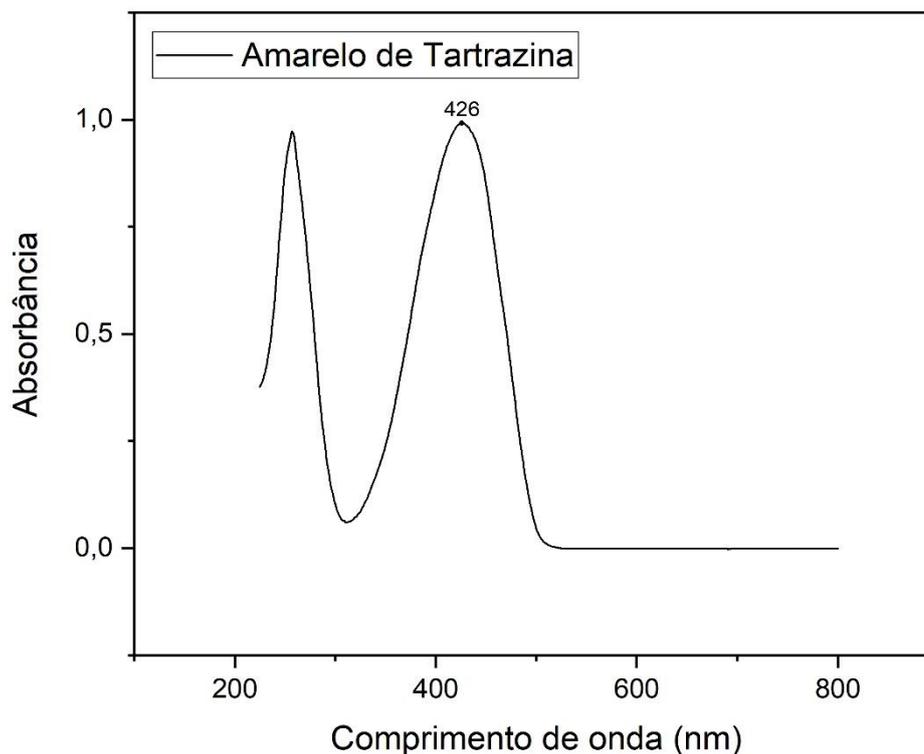


Figura A2 – Varredura comprimento de onda amarelo de tartrazina.

A curva padrão foi realizada a partir da diluição das soluções de 1000 mg/L dos corantes, observando que a máxima absorvância ficasse em 1 (evitando desvios da lei Lambert-Beer).

A curva padrão para o AM e AT, são apresentadas nas figuras A3 e A4, respectivamente. Os dois gráficos apresentaram uma boa linearidade, indicados pelo coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,99$ ).

As equações de calibração foram obtidas pelas regressões lineares do azul de metileno (equação A1) e do amarelo de tartrazina (equação A2).

$$\text{Abs} = -0,01593 + 0,11973 * C \quad \text{Eq. A1}$$

$$\text{Abs} = -2,69 * 10^{-4} + 0,04068 * C \quad \text{Eq. A2}$$

em que Abs é a absorvância lida e C (mg/L) a concentração da solução calculada.

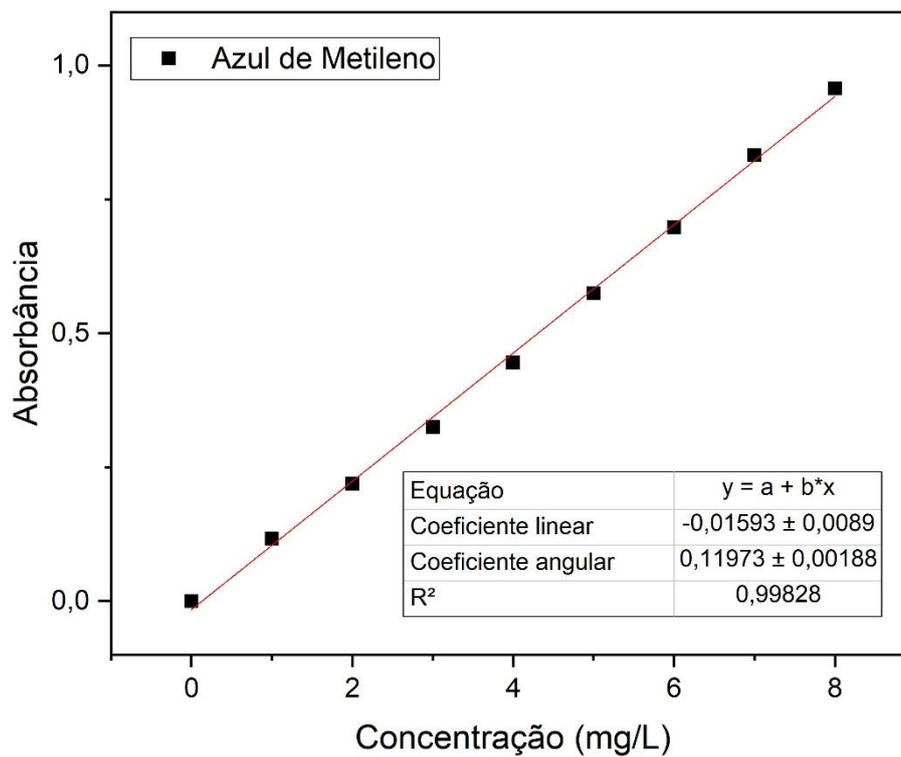


Figura A3 – Curva de calibração azul de metileno.

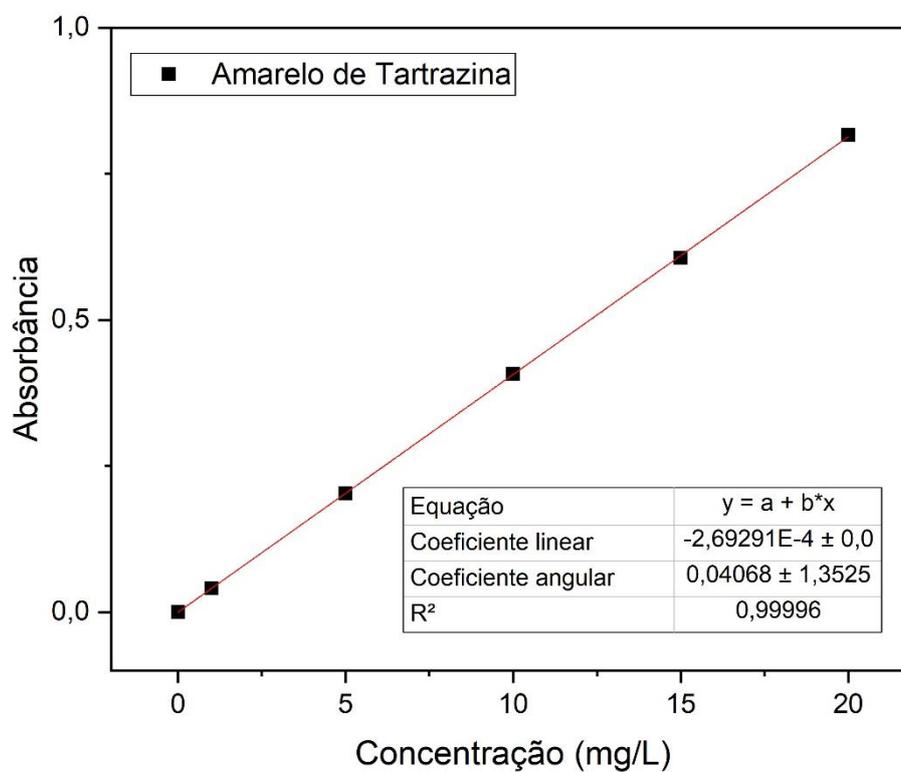


Figura A4 – Curva de calibração amarelo de tartrazina.