

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO REAFIX  
SUPER 2R COM BAGAÇO DE MALTE**

**Helder Martins Rafael**

Dissertação apresentada para a  
**Escola Superior de Tecnologia e Gestão**  
**Instituto Politécnico de Bragança**  
Para obter o grau de Mestre em  
**Engenharia Química**

**Julho 2016**



**BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO REAFIX  
SUPER 2R COM BAGAÇO DE MALTE**

**Helder Martins Rafael**

Dissertação apresentada para a  
**Escola Superior de Tecnologia e Gestão**  
**Instituto Politécnico de Bragança**  
Para obter o grau de Mestre em  
**Engenharia Química**

Supervisores:

Prof<sup>ª</sup> Doutora Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli

Prof. Doutor Eduardo Sidinei Chaves

Prof. Doutor Ramiro José Espinheira Martins

**Julho 2016**



## **Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus pais Aníbal e Maria e ao meu irmão Gil, pela oportunidade e incentivo, não medindo esforços para que eu concluísse esta etapa da minha vida.



## **AGRADECIMENTOS**

Correndo o risco da omissão, desejo agradecer:

À minha família, aos meus amigos Lívio Ferraz, Carlos Lopes, Júnior Van Beik, Jéssica Lopes e a todos os outros que contribuíram para o sucesso na minha vida pessoal e acadêmica.

À Prof<sup>a</sup> Doutora Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli pela amizade, orientação, e pelo seu apoio e ensinamentos recebidos.

Ao co-orientador Prof. Doutor Eduardo Chaves, pelas inúmeras discussões, sugestões e lições que foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Doutor Ramiro José Espinheira Martins, pelo apoio e ajuda na área da pesquisa para o desenvolvimento deste trabalho.

À pesquisadora Klaiani Fontana pela amizade, ajuda prestada e seus bons conselhos que ao longo do projeto me foram ajudando a melhorar.

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

À empresa AGS Química pelos corantes doados, e por nunca me deixarem sem resposta quando foi necessárias informações para completar da melhor forma o trabalho.

Ao vice-presidente do Instituto Politécnico de Bragança Prof. Doutor Luís Manuel Santos Pais e à Prof<sup>a</sup>. Doutora Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli, pela excelente organização, permitindo que a minha mobilidade estudantil pudesse correr da melhor maneira.

Aos membros da banca examinadora, que aceitaram avaliar este trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Brasil) e ao Instituto Politécnico de Bragança (Portugal).

“ A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

## RESUMO

Na indústria têxtil grandes volumes de efluentes são gerados, os quais são caracterizados por serem coloridos e poluentes, devido à presença de corantes em sua composição. Com a necessidade de descontaminação, diferentes métodos são utilizados no tratamento, sendo um deles, a biossorção. Este consiste na remoção das substâncias tóxicas recorrendo a biossorventes obtidos a partir de resíduos agrícolas e sub-produtos de processos industriais.

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a remoção do corante Preto Reafix Super 2R em soluções aquosas por meio de biossorção com bagaço de malte. Baseando-se sobretudo no estudo da cinética e equilíbrio entre o biossorvente e o corante.

Numa primeira fase foi estudada a influência dos parâmetros operacionais, como a influência do diâmetro médio das partículas do biossorvente, o pH da solução e a velocidade de agitação da solução. Sendo as condições ótimas de biossorção definidas a pH 2, velocidade de agitação de 150 rpm e biomassa sem peneiramento. Posteriormente, ajustaram-se os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e de Difusão intrapartícula aos resultados experimentais obtidos pela cinética de adsorção avaliando também a influência da temperatura no tempo de contato para se alcançar o equilíbrio. O modelo de Pseudo-segunda ordem conduziu ao melhor ajuste, com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de aproximadamente 1.

A partir dos testes de equilíbrio realizados com diferentes concentrações de corante, foram ajustadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Tempkin aos resultados experimentais tendo-se obtido parâmetros bastante significativos para o modelo Langmuir, cuja capacidade máxima de remoção ( $q_{\max}$ ) obtida foi de 40,16 mg.g<sup>-1</sup>.

A análise dos parâmetros termodinâmicos permitiram avaliar que o processo de adsorção ocorre espontaneamente, sendo endotérmico e que ao longo do processo aumenta a aleatoriedade na interface sólido/solução, devido à desorganização do processo em virtude das interações que ocorrem.



## ABSTRACT

In the textile industry large volumes of waste are generated, which are characterized by being colored and pollutants due to the presence of dyes in its composition. With the need of decontamination, different methods are used in the treatment, one of them, the biosorption. This method consists in the removal of toxic substances using biosorbents obtained from agricultural waste and by-products of industrial processes.

The main objective of this study was the removal of dye Black Reafix Super 2R in aqueous solutions by biosorption with malt bagasse. Relying primarily on the kinetic study and balance between biosorbent and dye.

In the first phase it was studied the influence of the operating parameters as the influence of the average diameter of the biosorbent particles, the pH of the solution and the solution stirring speed. Being the optimal conditions of biosorption set at pH 2, stirring speed of 150 rpm and biomass without screening. Subsequently, set the kinetic models of Pseudo-first order, Pseudo-second order and intraparticle Diffusion to the experimental results obtained by the adsorption kinetics also evaluating the influence of temperature on contact time to achieve the balance. The Pseudo-second order model resulted in the best fit, with a correlation coefficient ( $R^2$ ) of approximately 1.

From the balance tests performed with different pigment concentrations were fitted Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms to the experimental results yielding very significant parameters for the Langmuir model whose maximum removal capacity ( $q_{max}$ ) obtained was  $40,16 \text{ mg.g}^{-1}$ .

The analysis of the thermodynamic parameters allowed to evaluate that the adsorption process occurs spontaneously, being endothermic and throughout the process increases the randomness at the solid/solution interface due to the process disorganization because of the interactions that occur.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração do processo produtivo da indústria têxtil. ....	5
Figura 2 : Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante. ....	7
Figura 3: Representação esquemática de alguns tipos de adsorção. ....	15
Figura 4: Micrografia de microscopia de varredura eletrônica, para bagaço de malte antes da biossorção do corante Preto Reafix Super 2R. Ampliação 2000 vezes. .	28
Figura 5: Espectros de adsorção do corante Preto Reafix Super 2R ( $75\text{mg L}^{-1}$ ) em diferentes pHs na região visível do espectro. ....	29
Figura 6: Curva de calibração para o corante Preto Reafix Super 2R. ....	30
Figura 7: Efeito do pH na percentagem de remoção de corante. ( $C_0$ : $75\text{ mg.L}^{-1}$ ; biossorvente: $0,125\text{ g}$ ; $30\text{ }^\circ\text{C}$ ; $22\text{ h}$ ; $150\text{ rpm}$ ). ....	31
Figura 8: Efeito da dimensão das partículas na percentagem de remoção de corante .....	33
Figura 9: Efeito da velocidade de rotação na percentagem de remoção de corante. $C_0$ : $75\text{mg.L}^{-1}$ ; biossorvente: $0,125\text{ g}$ ; pH 2; $30\text{ }^\circ\text{C}$ ; $22\text{ h}$ . ....	34
Figura 10: Efeito do tempo de contato na biossorção em diferentes temperaturas. ....	35
Figura 11 Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem para a biossorção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte em diferentes temperaturas. ....	37
Figura 12: Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem para a biossorção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte em diferentes temperaturas .....	37
Figura 13: Modelos cinéticos de Difusão Intrapartícula para a biossorção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte. ....	38
Figura 14: Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pela isoterma de Langmuir .....	40
Figura 15 Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pela isoterma de Freundlich .....	41
Figura 16: Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pela isoterma Temkin	41
Figura 17: Modelo de Langmuir não linearizado .....	44
Figura 18: Efeito de Interferências com diferentes corantes têxteis a 20 horas de contato. ....	46

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Categorias de corantes para cada tipo de fibra. ....	7
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do corante Preto Reafix Super 2R.....	10
Tabela 3: Diâmetro médio das partículas. ....	32
Tabela 4: Equações lineares dos modelos cinéticos em estudo. ....	36
Tabela 5: Parâmetros dos modelos cinéticos para biossorção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte.....	38
Tabela 6: Resultados obtidos nos testes de equilíbrio. ....	40
Tabela 7: Parâmetros e coeficientes de correlação obtidos pelas isotermas de adsorção. ....	42
Tabela 8: Capacidade de biossorção de corantes por diferentes biossorventes...	43
Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Preto Reafix Super 2R .....	44
Tabela 10: Parâmetros equação Arrhenius .....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

DQO Demanda Química de Oxigênio

Rpm Rotações por minuto

pH Potencial Hidrogeniônico

UV-Vis Ultravioleta visível

$C_e$  Concentração de corante no equilíbrio

$C_0$  Concentração inicial

$q_e$  Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio

$q_{max}$  Quantidade máxima de corante adsorvida

$q_s$  Capacidade de adsorção da monocamada do adsorvente

$q_t$  Quantidade de metal sorvido no tempo  $t$

$K_{BET}$  Constante de equilíbrio da isoterma BET

$k_d$  Constante de velocidade do processo de adsorção

$K_F$  Constante de equilíbrio de Freundlich.

$K_L$  Constante de equilíbrio de Langmuir

$k_{dp}$  Constante de velocidade de difusão intrapartícula

$k_1$  Constante de velocidade Pseudo-primeira ordem

$k_2$  Constante de velocidade Pseudo-segunda ordem

L Sítio livre

M Íon metálico

$n$  Grau de heterogeneidade da superfície

$T$  Temperatura da solução

$R$  Constante dos gases ideais

$\Delta G^\circ$  Variação da energia livre de Gibbs

$\Delta H^\circ$  Entalpia de adsorção

$\Delta S^\circ$  Entropia de adsorção

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

UTFPR-PG Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Ponta Grossa

FISPQ Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	OBJETIVOS.....	2
1.1.1.	Objetivo Geral.....	2
1.1.1.1.	Objetivos Específicos.....	2
1.2.	JUSTIFICATIVA.....	2
2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1.	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	4
2.2.	CORANTES TÊXTEIS.....	6
2.2.1.	Corantes reativos.....	8
2.2.1.1.	Corante Preto Reafix Super 2R.....	9
2.3.	EFLUENTES TEXTTEIS.....	10
2.4.	BIOSSORÇÃO.....	11
2.4.1.	Biomassa.....	12
2.4.1.1.	Bagço de malte.....	13
2.5.	TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO.....	14
2.5.1.	Isoterma de Langmuir.....	16
2.5.2.	Isoterma de Freundlich.....	17
2.5.3.	Isoterma Temkin.....	18
2.6.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	18
2.6.1.	Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (Lagergren).....	19
2.6.2.	Modelo de Pseudo-Segunda Ordem.....	19
2.6.3.	Modelo Cinético Difusão Intrapartícula.....	20
2.7.	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	21
3.	METODOLOGIA.....	23
3.1.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23

3.1.1.	Preparo da biomassa .....	23
3.1.2.	Preparo do corante .....	23
3.1.3.	Influência do pH sobre a banda de absorção do corante.....	23
3.1.4.	Curva de calibração .....	24
3.2.	CARATERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	24
3.3.	TESTES PRELIMINARES .....	25
3.3.1.	Teste da influência do pH .....	25
3.3.2.	Teste de granulometria.....	25
3.3.3.	Teste velocidade de rotação .....	26
3.4.	TESTE CINÉTICO .....	26
3.5.	TESTE DE EQUILÍBRIO .....	27
3.6.	EFEITO DA INTERFERÊNCIA DE OUTROS CORANTES NA BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REAFIX 2R .....	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
4.1.	CARATERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	28
4.2.	INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A BANDA DE ABSORÇÃO DO CORANTE .....	29
4.3.	CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	30
4.4.	TESTES PRELIMINARES .....	31
4.4.1.	Teste da influência do pH .....	31
4.4.2.	Teste granulometria .....	32
4.4.3.	Teste velocidade de rotação .....	33
4.5.	TESTE CINÉTICO .....	35
4.5.1.	Aplicação dos modelos cinéticos .....	36
4.6.	TESTE DE EQUILÍBRIO .....	39
4.6.1.	Isotermas de adsorção .....	40

4.7.	DADOS TERMODINÂMICOS.....	44
4.8.	EFEITO DA INTERFERÊNCIA DE OUTROS CORANTES NA BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REAFIX 2R .....	45
5.	CONCLUSÃO.....	47
6.	REFERÊNCIAS .....	49

## 1. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento tecnológico e científico das últimas décadas e a dependência cada vez maior da tecnologia têm contribuído para o aumento excessivo de poluentes, que em geral não podem ser assimilados pela natureza.

Substâncias químicas com potencial de toxicidade são lançadas nos sistemas, resultando em contaminações e degradações do ecossistema terrestre e aquático. Além disso, ao longo do tempo, alguns contaminantes vão entrando na cadeia alimentar dos organismos, o que representa um enorme risco à saúde e à biodiversidade.

A humanidade tem pela frente o desafio de encontrar um novo equilíbrio com a natureza, e não deixar de lado a expansão de oportunidades econômicas para que possa ter um padrão de vida sustentável. Portanto, novos estudos capazes de minimizar a toxicidade dos efluentes industriais, são de grande interesse para o homem .

A biossorção é uma alternativa eficiente e economicamente viável, em atual expansão no tratamento e polimento final de efluentes convencionalmente tratados. Oferecendo como vantagens baixo custo operacional, minimização do volume de lodos químicos e biológicos a serem dispostos e com alta eficiência de remoção de compostos tóxicos, inclusive, de efluentes muito diluídos. O processo de biossorção baseia-se na ligação entre os poluentes e um biossorvente, material sólido de origem natural, tais como biomassa, bactérias, fungos, algas, etc.

Os efluentes têxteis têm potencial para serem tratados por biossorção, contêm varios tipos de poluentes, dos quais uma alta presença de corantes. Muitos destes perigosos, sendo considerados alérgenos, mutagênicos e/ou carcinógenos.

Na indústria têxtil existe uma grande variedade de corantes e pigmentos que podem ser usados, sendo os mais comumente utilizados os corantes reativos porque apresentam vantagens como cores brilhantes, estabilidade na cor, reatividade com as fibras e facilidade de aplicação.

Portanto, este trabalho propõe o tratamento de efluentes textéis contendo o corante Preto Reafix Super 2R, por meio de biossorção em bagaço de malte.

O bagaço de malte é um subproduto da indústria cervejeira, produzido em grandes quantidades e de baixo custo, em que a secagem é o único tratamento prévio necessário para a sua utilização como biossorvente.

Este trabalho, pode contribuir na evolução de novos tratamentos de efluentes, assim como, diminuir os impactos ambientais.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial do bagaço de malte como um biossorvente para remoção do corante Preto Reafix super 2R em soluções aquosas.

#### 1.1.1.1. Objetivos Específicos

- Otimizar os parâmetros do processo de biossorção (pH, granulometria, velocidade de agitação e temperatura).
- Realizar estudos cinéticos, termodinâmicos e de equilíbrio.
- Testar a capacidade deste biossorvente na remoção de corante Preto reafix Super 2R em soluções aquosas.

## 1.2. JUSTIFICATIVA

Devido à contínua contaminação do meio ambiente pelos efluentes oriundos das mais diversas origens, todos os procedimentos que visem um controle, prevenção e a recuperação de áreas contaminadas, são importantes.

A biossorção surge como uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso, com grandes vantagens onde se ressalta os baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e biológicos a serem dispostos e com alta eficiência em remoção de compostos tóxicos de efluentes muito diluídos. Uma das

etapas fundamentais para garantir a eficiência do processo é a escolha de um bioissorvente adequado.

A escolha do bagaço de malte, neste trabalho, se justifica pelo fato desta biomassa possuir características favoráveis que podem contribuir para este vir a ser um bom bioissorvente na remoção de corantes e outros poluentes em efluentes. Ressaltando a sua composição química rica em fibras e proteínas e o seu baixo custo, devido a ser um resíduo gerado em grandes quantidades pela indústria cervejeira.

Assim, a utilização deste material pode ser uma excelente alternativa, como uma forma de reaproveitamento de resíduos industriais gerados, assim como quanto na aplicação deste no processo de bioissorção, onde o principal custo estaria relacionado ao transporte do bagaço de malte até à fonte poluidora.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

Será apresentada uma revisão da literatura de todos os fatores que envolvem a área de pesquisa a ser desenvolvida.

### **2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL**

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e que hoje em dia está presente em nosso cotidiano.

A indústria têxtil é a principal responsável por esta evolução e, portanto, de extrema importância para a economia Mundial, sendo no continente Asiático que se concentram os principais produtores têxteis, responsáveis pela produção de quase 70% de têxteis e de mais de 65% de produtos de vestuário consumidos mundialmente (SINDITÊXTIL, 2012).

Neste quadro, a China ocupa uma posição relevante. O país mais populoso do Mundo é responsável por aproximadamente 49% da produção mundial de têxteis e 49% da produção de vestuário. O Brasil é o único país da América do Sul com posição de destaque a nível mundial, responsável por 3% da produção de têxteis, o que garante a quinta posição no ranking. Além disso é o quarto maior produtor de vestuário com 2,9% da produção mundial (SINDITÊXTIL, 2012).

O processo produtivo da indústria têxtil envolve o beneficiamento de fibras, a fiação, a tecelagem e malharia, o acabamento de fios e tecidos e a confecção. A Figura 1 representa um fluxograma deste processo.

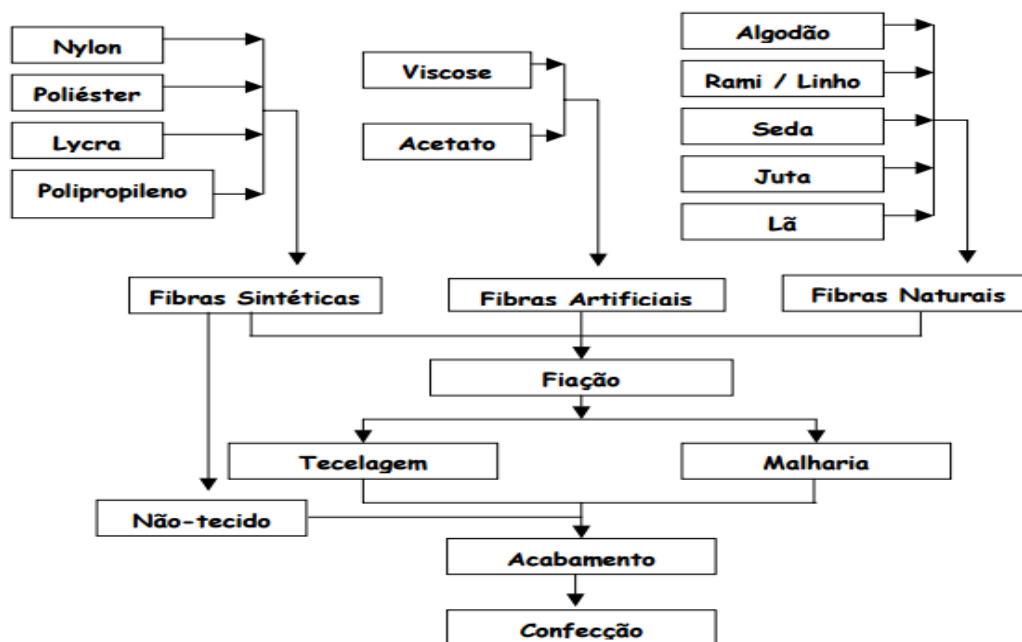


Figura 1: Ilustração do processo produtivo da indústria têxtil.

Fonte: JINKINGS (2002)

Na produção têxtil, as fibras utilizadas na fabricação dos tecidos têm grande influência na qualidade do mesmo, tanto a nível de durabilidade, conforto, estética, dentre outros fatores o preço final. Estas fibras podem ser químicas (sintéticas ou artificiais) ou naturais, sendo as principais fibras artificiais a viscose e o acetato, as fibras sintéticas originadas da indústria petroquímica, como o poliéster, o acrílico e o polipropileno, e as fibras naturais de origem animal, como as conhecidas lã e seda, e de origem vegetal, como algodão e linho. Dando origem assim, aos mais variados tecidos usados na produção têxtil (JINKINGS, 2002).

Porém, o tingimento dos tecidos é um fator fundamental no sucesso comercial dos produtos têxteis tornando-os mais atraentes. Cada vez mais a sociedade exige qualidade, estética e confiança nos produtos. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes externos e ser economicamente viável (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

A tecnologia moderna no tingimento consiste de inúmeras etapas que são selecionadas conforme o produto desejado, onde a fixação do corante à fibra é realizada geralmente em soluções aquosas, por meio de reações químicas. Entretanto, todo

processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante não fixado à fibra nas etapas anteriores (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

Estima-se que para cada quilograma de tecido sejam necessários 150 litros de água, sendo que destes 88% sejam descartados como efluente líquido e os restantes perdidos durante todo o processo por evaporação. Originando-se grandes volumes de efluentes coloridos que necessitam tratamento para conseguir assim um equilíbrio com a natureza (LEÃO *et al.*, 2012).

## 2.2. CORANTES TÊXTEIS

Até metade do século XIX, todos os corantes eram obtidos a partir de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores e de substâncias extraídas de animais. Apesar da indústria de corantes têxteis ser oriunda da Europa, desde o século XVI, só em 1856 foi descoberto o primeiro corante sintético, em na Inglaterra. Hoje em dia, os corantes são essenciais para a sociedade, existem aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos usados industrialmente (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente. As suas cores estão relacionadas com a absorção da radiação em comprimentos de onda na região do visível (400-720nm), e quanto mais estreita for esta faixa de absorção, mais intensa e brilhante será a cor apresentada. Estas características são possíveis de se observar por técnicas de análise de infravermelho ou espectroscopia de ultravioleta (de SÁ, 2008).

A molécula do corante pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, porém, o grupo mais representativo e largamente utilizado pertence a família dos azocorantes, que se caracterizam por apresentarem uma ou mais ligações  $-N=N$  aos compostos aromáticos, como se pode verificar na Figura 2 (KUNZ *et al.*, 2002).

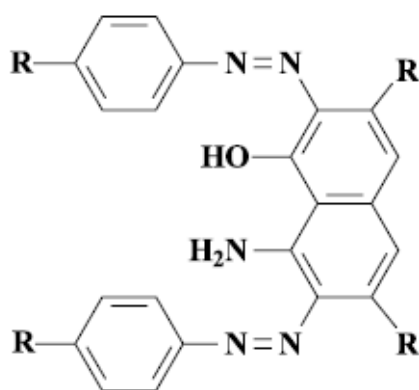


Figura 2 : Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.  
 Fonte: KUNZ et al. (2002)

Os azocorantes representam cerca de 60 % dos corantes atualmente utilizados no mundo. A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra. Existem vários corantes classificados segundo o seu grau de fixação, alguns exemplos são os corantes ácidos, diretos, básico, de enxofre e reativos (KUNZ *et al.*, 2002).

Na Tabela 1 são apresentados alguns dos diferentes tipos de corantes têxteis, com a sua principal aplicação.

Tabela 1: Categorias de corantes para cada tipo de fibra.

Tipos de corantes	Fibras têxteis
Ácidos	Couro, Nylon, Lã
Azóicos	Algodão, Poliéster
Básicos	Acrílicos
Diretos	Algodão, Couro, Poliéster
Dispersos	Poliéster, Nylon
Reativos	Algodão, Seda, Lã, Couro
Sulfurosos	Algodão
À Cuba	Algodão
Pré-metalizados	Couro

Fonte: Adaptado de Salem (2010)

Existem inúmeros fatores envolvidos na seleção de corantes para tingir as fibras, nomeadamente o tipo de fibra presente, o grau de exigência do produto têxtil pretendido e o destino, as propriedades de solidez exigidas, o método de tingimento a ser usado estando interligado com a maquinaria disponível e a cor pretendida pelo cliente (FERNANDES *et al.*, 2010; de SÁ, 2008).

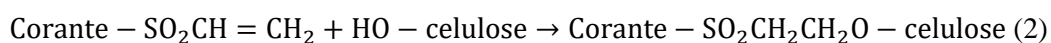
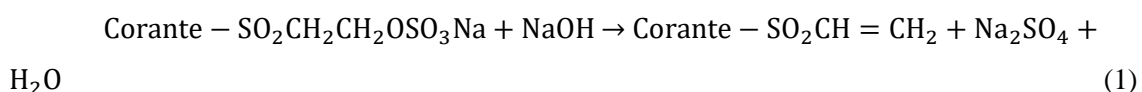
Os corantes textéis mais utilizados no mundo são os corantes reativos, são assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra. Estes podem ser utilizados no tingimento de fibras celulósicas com boas características de tingimento, solidez e estabilidade química (FERNANDES *et al.*, 2010; de SÁ, 2008).

### 2.2.1. Corantes reativos

Os corantes reativos vêm sendo amplamente utilizados pelas indústrias têxteis, devido à sua reatividade com as fibras, estabilidade durante a lavagem, apresentarem procedimentos simples de tingimento, e por ser a classe de corantes mais usada para o tingimento de celulose e algodão (MARÍN, 2015).

A molécula do corante reativo possui na sua estrutura, um sistema cromofórico o responsável pelo fenômeno da cor, um grupo sulfonato responsável pela solubilidade e caráter aniônico, e um grupo reativo que reage quimicamente para formar uma ligação covalente com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica. A ligação pode ocorrer entre um átomo de carbono da molécula do corante e outro átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre da fibra têxtil (KIMURA *et al.*, 2000).

Nas equações (1) e (2) podemos observar um exemplo de uma reação corante-celulose que ocorre por adição nucleofílica onde o grupo reativo é o vinilsulfona (-SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) que reage com o grupo hidroxila do carbono seis da celulose.



Têm-se desenvolvido corantes com mais de um grupo reativo, chamados corantes reativos bifuncionais. As suas características são definidas como um sistema de grupos cromóforos ligados a dois grupos reativos a vinilsulfona e clorotriazina que originam maiores probabilidades para reagir com as fibras. Além disso, os grupos de solubilização têm maior solidez. (MARÍN, 2015)

Porém, estas propriedades fazem com que os corantes reativos não se degradem com facilidade pelos demais métodos de remoção comumente utilizados. A sua

proporção de fixação nos tecidos é variável entre 60 a 90%, portanto são descartadas quantidades substanciais destes nos efluentes têxteis, geralmente aquosos (BOAS *et al.*, 2012).

#### 2.2.1.1. Corante Preto Reafix Super 2R

O corante têxtil utilizado neste trabalho foi o corante Preto Reafix Super 2R, obtido por doação da Empresa AGS Química.

Segundo os dados disponíveis na Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), disponibilizada pela Empresa fabricante, a Huntsman Química Brasil Ltda, o corante Preto Reafix 2R não é produto puro, mas sim uma mistura de dois corantes, sendo o produto Reactive Black 5 (maior percentagem) + Novacron Orange S-4R (menor percentagem). O corante Preto Reafix Super 2R é encontrado no mercado como Novacron Super Black R IN (patente Huntsman), classificado como um corante reativo fabricado para a indústria têxtil.

A Tabela 2 apresenta as principais características disponíveis. É de importância referir que componente Novacron Orange S-4R entra na composição, porém não foi registrado o respectivo Color Index. A empresa patenteou o produto, mas decidiu não registrar para evitar cópias.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do corante Preto Reafix Super 2R

<b>Composição</b>	
Nome químico da mistura	4-amino-5-hidroxi-3,6-bis[[4-[ [2-(sulfooxi)etil]sulfonil]fenil] azo]naftaleno-2,7-dissulfonato de Sódio+REACTIVE ORANGE DER 8638
<b>Propriedades Físicas</b>	
Estado físico	Sólido
Cor	Preto
Odor	Sem cheiro
pH	5,5 a 6
Densidade	6 a 7 g/cm <sup>3</sup> [20°C (68°F)]
Solubilidade	100 gL <sup>-1</sup> a 30°C

Fonte: Adaptado de FISPQ (2013)

Com relação, aos perigos mais iminentes, o corante Preto Reafix Super 2R pode provocar lesões oculares graves, reações alérgicas na pele e sintomas alérgicos de asma ou dificuldades respiratórias, se inalado.

### 2.3. EFLUENTES TEXTÉIS

Um dos grandes problemas da sociedade moderna é a contaminação das águas naturais. O setor têxtil apresenta um especial destaque, devido à geração de grandes volumes de efluentes, apresentando uma forte coloração, grande quantidade de sólidos suspensos, pH e temperatura variáveis, grandes concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), quantidade considerável de metais pesados, entre outros. Estes quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Porém, a legislação e a sociedade atual exigem cada vez mais um posicionamento das empresas em prol do meio ambiente. Para que os efluentes têxteis sejam lançados ao meio ambiente é necessário cumprir os parâmetros estipulados por lei. Várias medidas preventivas vêm sendo tomadas em prol da natureza, incluindo políticas ambientais, em que, os tratamentos dos rejeitos industriais são realizados atendendo à Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, que “dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes” do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011).

Os processos de tratamento de efluentes têxteis mais comuns empregados são os biológicos e físico-químicos (FERNANDES *et al.*, 2010)

Nos tratamentos biológicos, verifica-se uma redução da matéria biodegradável e dos sólidos suspensos. No entanto, devido à sua complexa estrutura química, os corantes reativos são resistentes à degradação biológica, dificultando a remoção de cor dos efluentes. O processo mais usado são as lamas ativadas, que consiste na agitação dos efluentes na presença de microrganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica, mas com grande desvantagem, pois é gerado lodo que necessita também de tratamento (KUNZ *et al.*, 2002).

Os processos físico-químicos, como coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e membranas, entre outros têm sido desenvolvidos para remover a cor em efluentes têxteis, porém essas tecnologias ou são bastante eficientes mas caras ou econômicas mas não são totalmente eficientes para todos os corantes (MARÍN, 2015).

Por esse motivo, o estudo de processos alternativos para remoção ou recuperação de corantes em efluentes vêm sendo estudados como uma prioridade dos profissionais que atuam nesta área de trabalho (KUNZ *et al.*, 2002).

Estes processos são baseados nas propriedades de certos materiais naturais de origem biológica, geralmente de um resíduo industrial ou outra biomassa, que têm em fixar os poluentes na sua superfície, processos conhecidos como bioadsorção (VILAR, 2006).

#### 2.4. BIOSSORÇÃO

O processo de bioadsorção é definido como a remoção de poluentes dissolvidos em solução aquosa, por um material biológico (biomassa), envolvendo uma fase sólida (sorvente) em uma fase líquida (solvente). Esta retenção ocorre devido à afinidade do sorvente pelas espécies em solução (PINO, 2005)

Neste processo atuam forças físico-químicas que promovem a atração e a ligação, da molécula ou material particulado à superfície da biomassa. Este processo depende de vários mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem e o processamento da biomassa, podendo

classificar a eficácia do processo quando no balanço do material do sistema, existe uma percentagem alta de material removido da solução para a superfície do bioissorvente (OLIVEIRA, 2014; BOAS *et al.*, 2012; PIETROBELLI, 2007).

Neste contexto, Pietrobelli (2007) sugere que inicialmente seja feito um completo estudo de sorção de equilíbrio em um sistema monocomponente para o bioissorvente escolhido e gradualmente ampliado o estudo multicomponente, pois os efluentes reais raramente apresentam soluções com uma só espécie, mas sim uma variedade de íons metálicos e outras espécies e compostos, que acabam interferindo no processo da bioissorção. Portanto, a escolha dos compostos para estudo, deve ser realizada cautelosamente, assim como observar-se os fatores que mais tendem a influenciar significativamente o processo de sorção a que se destina, procurando as condições reais.

A escolha da biomassa tem um papel importante no processo de adsorção e recuperação dos materiais, assim como na sua reutilização. Esta pode ser biomassa viva, fungos e bactérias, ou biomassa morta, biomassas agrícolas. Existem algumas diferenças entre a biomassa viva ou morta onde se destaca as vantagens da biomassa morta, pois a biomassa viva é limitada á tolerância dos compostos pelo organismo, havendo também a necessidade do processo se realizar num ambiente propício ao crescimento dos organismos. Como o processo é acumulado por vias metabólicas a recuperação desses compostos é por vias destrutivas, pois estes são absorvidos intracelularmente o que retarda a sua recuperação (PIETROBELLI, 2007).

A biomassa morta, permite a sua utilização em diversas etapas bioissorção/dessorção, comportando-se como um trocador de material, o processo é muito rápido variando de alguns minutos a poucas horas. O teor dos poluentes no efluente a ser tratado não é problema uma vez que se acumulam à superfície e podem ser dessorvidos prontamente. A biomassa final, após os vários ciclos pode ser incinerada e/ou colocada em aterro (PIETROBELLI, 2007; SCHNEIDER, 1995).

#### 2.4.1. Biomassa

Segundo a Directiva Europeia 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Concelho de 23 de Abril, a biomassa é classificada como “a fração biodegradável de

produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

Biomassa, então é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes das suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada da seguinte forma (SCHEIDER, 1995):

- Biomassa natural: Produzida na natureza, sem intervenção humana.
- Biomassa produzida: Cultivada, com o propósito de obter um material para transformá-lo num produto comercializável.
- Biomassa residual: Gerada como subproduto de atividades humana, tais como: processos agropecuários e processos fermentativos.

Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver poluentes dissolvidos podemos citar:

- Partes ou tecidos específicos de vegetais: Cascas, bagaço ou sementes.
- Microrganismos: bactérias, microalgas e fungos.
- Vegetais macroscópicos: algas, gramíneas, plantas aquáticas.

No presente trabalho de investigação, o objeto de estudo incide na utilização do bagaço de malte como biomassa residual. Esta é definida como a fração biodegradável de um subproduto da atividade industrial.

#### 2.4.1.1. Bagaço de malte

O malte é obtido pela transformação dos grãos de cevada, colocados sob condições favoráveis de germinação, controlando a temperatura, aeração e umidade.

O bagaço de malte é um subproduto resultante do processo de fabricação de cerveja formado pela parte sólida da filtração do mosto cervejeiro, antes da fervura. O bagaço é constituído por restos de cascas e polpa de malte, rico em fibras e proteínas sendo considerado um material lignocelulósico composto por aproximadamente 17% de celulose, 28% de hemicelulose e 28% de lignina . A composição química pode variar de acordo com a variedade existente de malte, a época de colheita da cevada, condições de moagem do malte e tipo de adjuntos adicionados ao processo de fermentação (LIMA *et al.*, 2014).

Segundo Reinold (1997) o bagaço de malte representa cerca de 85% do total de subprodutos gerados em uma indústria cervejeira, sendo que para cada 100 L de cerveja produzida, são obtidos aproximadamente 20 kg de bagaço.

De acordo com Ferreira e Benka (2014) o Brasil está entre os três maiores produtores de cerveja do mundo, produzindo aproximadamente 13 milhões de L/Ano, gerando assim cerca de 2,6 milhões de quilos por ano de resíduos de bagaço de malte.

Estes resíduos têm como principal aplicação a alimentação de animais, ou também utilizados na alimentação humana. Seguindo Dobrzanski *et al.* (2008), o alto valor de fibras e os resíduos de proteínas e açúcares tornam este bagaço com potencial de utilização em produtos elaborados na panificação, como pães de forma e biscoitos, onde o incremento principalmente em fibras traz benefícios ao consumidor do ponto de vista nutricional e de funcionalidade.

Entretanto, estudos realizados evidenciam boas propriedades químicas para a remoção de poluentes em soluções aquosas. Fontana *et al.* (2015) afirma que o bagaço de malte demonstrou ser um biossorvente promissor, devido ao baixo custo e o fato de se poder utilizar sem tratamento anterior, mas sobretudo pela eficácia na remoção do corante têxtil Laranja Solimax TGL 182% em solução aquosa.

## 2.5. TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

O estudo de equilíbrio é usado para determinar a distribuição de concentração de soluto que ocorre entre a fase fluida e o adsorvente, em solução aquosa, no qual as isotermas de adsorção, apresentam em termos quantitativos a capacidade de remoção teórica que o adsorvente tem sob o adsorvato, em função da concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (ALLEONI *et al.*, 1998).

Na Figura 3 são representados alguns tipos de isotermas de adsorção, que de uma forma geral se dividem em isotermas favoráveis, linear e desfavoráveis ao processo.

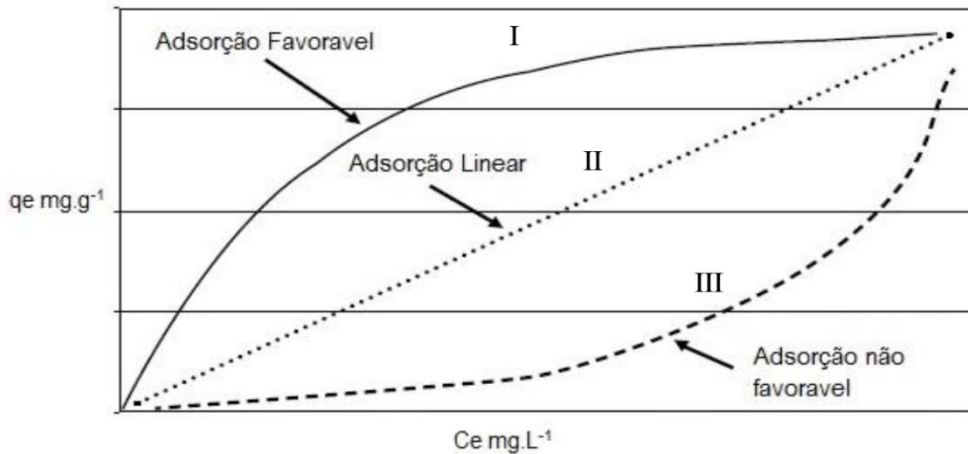


Figura 3: Representação esquemática de alguns tipos de adsorção.

Quando a concentração de equilíbrio de um adsorvente, em fase sólida, aumenta acentuadamente, a adsorção é favorável e resulta numa isoterma na forma convexa (Tipo I). Quando a concentração de equilíbrio de um adsorvente, na fase sólida, aumenta linearmente com a concentração de equilíbrio do adsorvente na fase líquida, a isotérmica é chamada linear (Tipo II). Se a isoterma tem uma forma côncava, a adsorção é desfavorável (Tipo III), e irá originar uma frente dispersiva, tornando o processo pouco eficiente (VILAR, 2006).

Foram desenvolvidos diferentes modelos de equilíbrio de forma a descrever os fenômenos que ocorrem na interface sólido/líquido, no processo de adsorção. Os modelos clássicos de equilíbrio são os de Langmuir, Freundlich, e Brunauer, Emmett e Teller (VILAR, 2006).

Os modelos mais usados para representar o equilíbrio nos processos de sorção são as isotermas de Langmuir e Freundlich, estas representam formas convexas de isotermas favoráveis à biossorção (BARROS, 2003).

Para estes dois modelos, o valor da concentração de equilíbrio de cada partícula de poluente no adsorvente é dado pela Equação 1:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3)$$

No qual,

m é a massa de biossorvente (g)

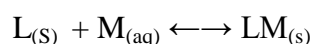
C<sub>0</sub> é a concentração inicial do poluente na solução (mg.L<sup>-1</sup>)

$C_e$  é a concentração no equilíbrio do poluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  é o volume da solução (L)

### 2.5.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a superfície do adsorvente consiste de sítios livres onde ocorre a adsorção das moléculas, sem que haja interações entre as mesmas já adsorvidas. O modelo de Langmuir considera que a molécula, M, se liga a um sítio livre, L, de acordo com a reação:



A representação matemática deste modelo é obtido de acordo com Equação 4.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Podendo ser representada na sua forma linearizada pela Equação 5:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (5)$$

Em que,

$C_e$  é a concentração de equilíbrio do corante na solução,  $\text{mg.L}^{-1}$ ;

$K_L$  a constante de equilíbrio de Langmuir;

$q_{max}$  a quantidade máxima de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente,  $\text{mg.g}^{-1}$ ;

$q_e$  quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio,  $\text{mg.g}^{-1}$ .

Este modelo assume que o calor de adsorção é constante e foi desenvolvido para descrever a afinidade soluto-solvente, assumindo a idealidade do processo adsorção em monocomponente, baseando-se nos seguintes pressupostos (SILVA, 2006):

- Cada sítio ativo da superfície só pode acomodar uma espécie adsorvida.

- As moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, isto é, não têm mobilidade.
- A adsorção é energeticamente idêntica em todos os sítios da superfície, independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança, isto é apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

### 2.5.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich apresenta forma convexa e é considerada favorável. Esta considera a existência de uma estrutura com adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, sendo particularmente aplicada a líquidos (GEANKOPLIS, 2003).

Este modelo linearizado pode ser representado matematicamente por:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n}\log(C_e) \quad (6)$$

Em que,

$C_e$  é a concentração de equilíbrio do corante na solução,  $\text{mg.L}^{-1}$

$K_F$  é a constante de Freundlich.

$q_e$  é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio,  $\text{mg.g}^{-1}$ .

$n$  reflete o grau de heterogeneidade da superfície ( $n > 1$  quando a isoterma é favorável e  $n < 1$  no caso de isoterma desfavorável).

Os resultados obtidos com modelo de Freundlich tem a desvantagem de ajustar bem os dados experimentais, mas unicamente para faixas de concentrações moderadas do soluto e não podem ser extrapolados (VOLESKY & HOLAN, 1995).

### 2.5.3. Isoterma Temkin

A teoria de Temkin é baseada na adsorção em monocamadas sobre superfícies heterogêneas. Considerando que existem interações indiretas entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente fazendo com que os sítios mais energéticos sejam primeiramente ocupados. Contudo, a afinidade tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção, este modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do seu recobrimento. A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (OLIVEIRA, 2013)

A isoterma de Temkin é descrita pela Equação 7 na sua forma linear.

$$q_e = B \ln(A_T) + B \ln(C_e) \quad (7)$$

Sendo  $A_T$  constante de adsorção de Temkin ( $L \cdot mg^{-1}$ ) e B a constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

## 2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é importante para ajudar a descrever o comportamento da variação da taxa de adsorção entre o bagaço de malte e o corante Preto Reafix Super 2R ao longo do processo.

O ajuste dos modelos cinéticos aos resultados experimentais permite estudar a influência de diferentes fatores na cinética de bioadsorção, nomeadamente na constante cinética, na quantidade adsorvida e na velocidade inicial de bioadsorção. Os modelos cinéticos mais usados são o de Pseudo-primeira ordem e o de Pseudo-segunda ordem (VILAR, 2003).

### 2.6.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (Lagergren)

A primeira equação cinética a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas líquido-sólido foi Lagergren, baseada na capacidade de carga do sólido.

Lagergren considerou que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente.

A Equação 8 descreve o modelo na forma linear de pseudo-primeira ordem descrito por Lagergren:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8)$$

Sendo:

$k_1$  a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_e$  a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  a quantidade de corante no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem à faixa inteira do tempo de contato e é geralmente aplicável apenas a 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (CRAESMEYER, 2013).

### 2.6.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

A expressão de velocidade de Pseudo-segunda ordem é usada para descrever a quimissorção, que consiste na troca de elétrons entre as moléculas de adsorbato e adsorvente, envolvendo ligações químicas, onde a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

A forma linear da equação de Pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 9:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Em que,

$q_e$  a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$q_t$  a quantidade de corante adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$k_2$  é a constante de velocidade ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Ao contrário do modelo cinético de primeira-ordem, não existe a necessidade do conhecimento de alguns parâmetros prévios para uma avaliação e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo de adsorção (CRAESMEYER, 2013).

Estudos revelaram também que o processo cinético obedece melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem quando a concentração inicial do soluto é baixa, ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem (CRAESMEYER, 2013).

### 2.6.3. Modelo Cinético Difusão Intrapartícula

Na adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto entre ambas as fases pode ser escrita por 3 etapas relevantes (ALLEN *et al.*, 1989)

- Transporte do soluto pela fase líquida para a superfície externa do adsorvente;
- Difusão do soluto nos sítios do adsorvente (mecanismo de difusão intrapartícula);
- Adsorção do soluto dentro dos sítios livres do adsorvente;

A velocidade da adsorção é controlada pela etapa lenta da reação, etapa limitante, normalmente a etapa onde atua o mecanismo de difusão intrapartícula será a etapa limitante. O comportamento do modelo de difusão intrapartícula, é usualmente descrito pela teoria proposta por Weber e Morris (1963).

A Equação 10 que descreve este modelo é descrita por:

$$q_t = k_{dp} t^{\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (10)$$

No qual,

$q_t$  é a quantidade de poluente adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ .

$k_{dp}$  é a constante de difusão intrapartícula,  $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$

De acordo com este modelo, se a difusão intrapartícula estiver envolvida no processo de adsorção, a representação gráfica da função deverá ser linear, quando estas retas passam pela origem, a difusão intrapartícula administra o processo (VIEIRA, 2009).

## 2.7. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

No estudo termodinâmico, os valores dos parâmetros da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia de adsorção ( $\Delta S^\circ$ ), são indicadores necessários para a aplicação prática do processo de bioadsorção, estes avaliam as características finais do sistema.

A temperatura é um dos fatores que afeta o processo de bioadsorção. A fim de se obterem os valores das grandezas termodinâmicas, a constante de equilíbrio ( $k_d$ ) da bioadsorção é avaliada em cada temperatura, sendo definido pela Equação 11:

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

Em que:

$q_e$  é a concentrações de equilíbrio do corante no bioadsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_e$  é a concentração no equilíbrio de corante em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Com a constante de equilíbrio termodinâmica padrão do sistema  $k_d$ , podemos calcular a variação da energia de Gibbs da bioadsorção ( $\Delta G^\circ$ ). Esta, dita informações sobre a espontaneidade do processo, sendo um processo considerado espontâneo em uma determinada temperatura quando seu valor de  $\Delta G^\circ$  for negativo (FONTANA *et al.*, 2016).

Os valores são obtidos a partir da Equação 12 no qual se obtém  $\Delta G^\circ$  em função de cada temperatura em estudo.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_d) \quad (12)$$

Quando a cinética de adsorção é avaliada em diferentes temperaturas, é possível construir o gráfico de  $\Delta G^\circ$  em função de  $T$ , pois existe um valor de constante de equilíbrio para cada temperatura, dessa forma os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  podem ser determinados a partir da interseção da reta do gráfico, conforme a Equação 13 (OLIVEIRA, 2013).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

Sendo:

$T$  Temperatura da solução (K)

Consoante a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), podemos determinar como um processo endotérmico (absorva energia durante o processo) caso sejam obtidos valores positivos de entalpia ou exotérmico (liberte energia durante o processo), caso aconteça precisamente o contrário.

Os valores de negativos de entropia retratam que não ocorreram mudanças significativas na estrutura interna do adsorvente durante a adsorção. O reverso acontece quando a valores positivos de  $\Delta S^\circ$  (VIEIRA, 2009).

A dependência dos parâmetros cinéticos no processo de adsorção pela temperatura pode ser calculada pela Equação de Arrhenius (Equação 14).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

Com,

$k$  Constante de velocidade do processo de adsorção

$A$  Constante de Arrhenius

$E_a$  Energia de ativação ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )

$T$  Temperatura da solução (K)

$R$  Constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

A partir do gráfico de  $\ln K$  versus  $1/T$  da equação anterior é possível obter a energia de ativação da reação de adsorção  $E_a$ .

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Na análise da remoção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte, todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Métodos Instrumentais e Laboratório de Química Instrumental, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus de Ponta Grossa (UTFPR-PG).

##### 3.1.1. Preparo da biomassa

A biomassa utilizada neste trabalho foi o bagaço de malte, cedido pela Microcervejaria Schultz Bier localizada na cidade de Ponta Grossa.

Após a coleta, realizou-se a secagem do bagaço a 30°C em estufa com circulação e renovação de ar (SL 102 – SOLAB) até que não apresentasse sinais de umidade, este processo teve a duração de 72 horas.

Em seguida, esta biomassa foi triturada em um moinho de facas (MA340 – Tipo Willey), e peneiradas com auxílio de um agitador eletromagnético (Bertel – AAKER) por vários tamanhos de mesh (48-60; 60-115; 115-150; 150-400) correspondentes aos valores médios das partículas em milímetros(mm) 0,285; 0,281; 0,115; 0,068.

Esta biomassa foi armazenada em recipientes para as posteriores utilizações.

##### 3.1.2. Preparo do corante

Para a realização dos experimentos, foram preparadas soluções com o corante Preto Reafix Super 2R, em balões volumétricos, com diluições em água ultra-pura.

##### 3.1.3. Influência do pH sobre a banda de absorção do corante

O teste da influência do pH sobre a banda de absorção do corante Preto Reafix Super 2R foi realizado para definir a faixa de pH a ser utilizada nos experimentos

seguintes e também para identificar o comprimento de onda de máxima absorção do corante.

O teste foi realizado em 14 béqueres com 50 mL de solução com corante, a 75 mg.L<sup>-1</sup> e pH ajustado, individualmente, de 1 até 14. As soluções ajustadas foram mantidas em repouso por 24 horas, em temperatura ambiente, para posterior análise. Após este período, foram feitas varreduras às soluções, na região entre 400-800 nm que determinaram assim o comprimento de onda no qual o corante absorve maior quantidade de radiação.

Este experimento, foi realizado com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis, (Femto - 800 XI).

#### 3.1.4. Curva de calibração

Para a obtenção da curva de calibração foram preparadas soluções de corante Preto Reafix Super 2R com concentrações na faixa de 1 a 80 mg.L<sup>-1</sup>.

A partir do comprimento de onda definido pelo teste anterior, foram realizadas leituras no espectrofotômetro UV-Vis, para se obter a concentração real de corante das soluções sintéticas, a partir da equação da reta do gráfico concentração *versus* absorvância.

### 3.2. CARATERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para avaliar a morfologia do bagaço de malte, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (Tescan, Vega 3 LMU) equipado com detector com sistema de energia dispersiva (EDS) (Oxford, AZTec Energy X-Act). As análises foram realizadas no bioissorvente seco a 30°C em uma estufa com circulação e renovação de ar (SL 102 – SOLAB).

### 3.3. TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram realizados para obter as melhores condições para o processo de bioissorção, na remoção do corante Preto Reafix Super 2R a partir do bagaço de malte. Estes testes incluem, o teste da influência do pH, do tamanho das partículas e velocidade de rotação.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

#### 3.3.1. Teste da influência do pH

Este teste teve como objetivo definir o melhor pH na remoção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte. Foram adicionados 0,125g de bagaço de malte a 25 mL de solução sintética com o corante Preto Reafix Super 2R, com pH ajustados individualmente, 1 a 14. As soluções ajustadas foram mantidas a  $30 \pm 4$  °C, por 22 horas num Banho Metabólico Dubnoff SL 157 (SOLAB) a uma velocidade de 150 rpm. Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm. As medições das concentrações foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis já mencionado anteriormente.

O pH que melhor se ajustou na remoção de corante na bioissorção, foi adotado nos próximos testes.

#### 3.3.2. Teste de granulometria

Para este teste, foram selecionados 4 tamanhos de partículas, os quais foram obtidos utilizando o agitador de peneiras para análises granulométricas eletromagnético (BERTEL). As peneiras selecionadas (48-60; 60-115; 115-150; 150-400 mesh), foram separadas com o intuito de se obter diferentes diâmetros médios de 0,285; 0,281; 0,115; 0,068 mm além do bagaço de malte sem classificação granulométrica, para avaliar a capacidade de remoção do corante na solução.

Para a realização do ensaio são adicionados 0,125 g de bagaço de malte nos cinco tamanhos já citados e adicionado 25 mL de solução. Ajustaram-se no melhor pH

obtido no teste de influência do pH. Em seguida, colocou-se as amostras em incubadora com agitação rotativa, a uma velocidade de 150 rpm e temperatura controlada de 30°C, por 22 horas. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm e analisadas em relação à concentração do corante por meio de UV-VIS.

### 3.3.3. Teste velocidade de rotação

O teste velocidade de rotação tem como prioridade definir a melhor velocidade de agitação entre o sistema solução/bagaço de malte, com a intenção de verificar se a movimentação das partículas do adsorvente com as moléculas de corante resulta em uma maior adsorção.

Para isso, pesou-se separadamente 0,125 g de biomassa em erlenmeyers e adicionou-se 25 mL de solução de corante, ajustando-se ao melhor pH. Em seguida, as amostras foram colocadas em Banho Metabólico Dubnoff SL 157 (SOLAB). Definindo-se os seguintes padrões de rotatividade, sem agitação (0 rpm), 75 rpm a 150 rpm e temperatura controlada de 30°C, por 22 horas. Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm e analisada a remoção do corante em relação à concentração na solução, por UV-Vis.

## 3.4. TESTE CINÉTICO

O teste cinético foi realizado para determinar o tempo de contato necessário para o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, descrever o comportamento da variação da taxa de adsorção entre o bagaço de malte e corante Preto Reafix Super 2R. Foram aplicados os modelos de Pseudo-primeira-ordem e Pseudo-segunda-ordem para se verificar o melhor modelo que se ajusta à cinética desse processo.

Em erlenmeyers de 50 mL foram adicionadas 0,125 g de biomassa, com melhor parâmetro granulométrico, a 25 mL de solução de corante ajustada em pH ótimo. Estes, foram colocados em Banho Metabólico a 30°C, com a melhor rotatividade obtida. Em intervalos de tempo pré-determinados (0 até 48 horas), as amostras foram retiradas, centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm e analisadas em relação à concentração do

corante por meio de medidas em espectrofotômetro UV-Vis. Este teste foi realizado nas mesmas condições para as temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C.

### 3.5. TESTE DE EQUILÍBRIO

O teste de equilíbrio, mensura a quantidade de bagaço de malte necessária para atingir a performance de remoção na solução sintética.

Para este teste foram preparadas 9 soluções com diferentes concentrações, variando entre 12,5 e 1000 mg de corante por litro.

Em cada erlenmeyer foi adicionado 25 mL de umas das 9 soluções preparadas, separadamente, a 0,125 g de bagaço de malte seco, ajustando o pH, rotatividade, granulometria e temperatura conforme o resultado dos anteriores. A leitura das amostras foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis.

Para se verificar o comportamento do sistema de bioadsorção, os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e intrapartícula foram ajustados aos dados obtidos, verificando o que melhor satisfaz o sistema.

### 3.6. EFEITO DA INTERFERÊNCIA DE OUTROS CORANTES NA BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REAFIX 2R

O objetivo deste experimento foi avaliar o efeito da adição de corantes na remoção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte em solução aquosa.

Estes experimentos foram realizados a partir de soluções padrão de 225 mg.L<sup>-1</sup> de corante Amarelo, azul e Preto Reafix Super 2R. Prepararam-se soluções sintéticas de 25 mL com concentração de 225 mg.L<sup>-1</sup> (75 mg.L<sup>-1</sup> cada corante) e 75 mg.L<sup>-1</sup> (25 mg.L<sup>-1</sup> cada corante) com 0,125 g de bioadsorvente a pH 2. Os experimentos foram conduzidos a temperatura de 30°C e 150 rpm durante 22 horas. Após centrifugar a leitura das amostras foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis e calculadas as remoções em cada solução.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes a todos os ensaios descritos no item de materiais e métodos.

### 4.1. CARATERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise do bagaço de malte por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para avaliar a morfologia do bioissorvente. A Figura 4 apresenta uma micrografia do bagaço de malte antes e depois da bioissorção do corante Preto Reafix Super 2R.

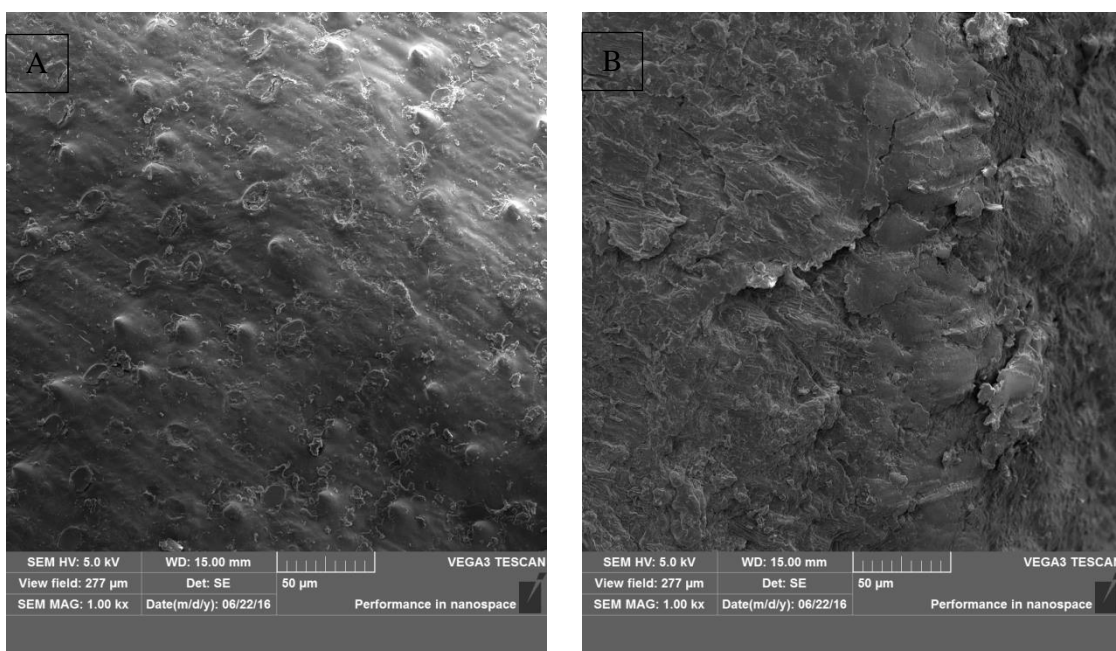


Figura 4: (A)-Micrografia de microscopia de varredura eletrônica, para bagaço de malte antes da bioissorção do corante Preto Reafix Super 2R. Ampliação 500 vezes.

(B)-Micrografia de microscopia de varredura eletrônica, para bagaço de malte depois da bioissorção do corante Preto Reafix Super 2R. Ampliação 500 vezes.

A bioissorção ocorre devido à presença de grupos funcionais que constituem o material adsorvente. Na Figura 4 (A) é possível visualizar que o material possui uma superfície de contato irregular, com certa rugosidade. Este tipo de morfologia pode favorecer a retenção das moléculas de corantes presentes em soluções na superfície do bagaço de malte. Na Figura 4 (B) pode-se observar a morfologia do bagaço de malte após o processo de bioissorção, neste caso observa-se uma morfologia irregular e com a presença

de escamas. Essa alteração pode estar relacionada à adesão do corante, já que era possível visualizar a presença de corante na superfície das partículas do bagaço, após o processo de biossorção. Entretanto, essa alteração poderia ser também resultante da agitação mecânica durante o processo, danificando a estrutura original das partículas. Neste sentido para uma melhor caracterização do bagaço de malte antes e após a biossorção do corante, seria necessária a caracterização por outras técnicas.

#### 4.2. INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A BANDA DE ABSORÇÃO DO CORANTE

A influência do pH na banda de absorção do corante foi avaliada para verificar se na mudança de pH a banda de adsorção do corante sofre alterações.

A concentração inicial usada em cada experimento foi de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de corante Preto Reafix Super 2R em cada solução sintética. Os resultados obtidos neste teste de verificação da influência do pH sobre o deslocamento de banda de absorção do corante nos valores de pH de 1 a 14 na região visível do espectro, são apresentados na Figura 5.

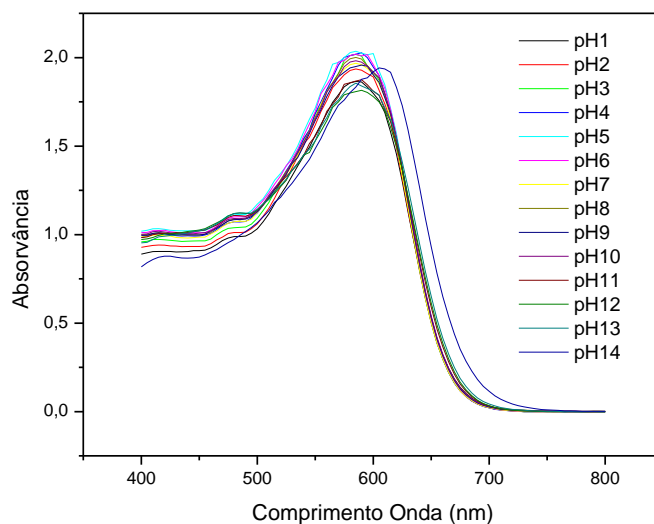


Figura 5: Espectros de adsorção do corante Preto Reafix Super 2R ( $75 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em diferentes pH na região visível do espectro.

Pela análise da Figura 5 verificaram-se pequenas variações nos valores de absorvância entre o pH 1 e 14, porém estas variações podem ser explicadas pela adição em quantidades maiores ou menores de ácido e base para o ajuste dos valores de pH, podendo ter alterado a concentração final e assim no valor de absorção.

Porém, podemos verificar que os picos máximos de absorção para todos os valores de pH se acentuaram no mesmo comprimento de onda (585 nm), fixando-se assim o comprimento de onda para os restantes experimentos.

#### 4.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO

As soluções sintéticas, foram lidas em espectrofotômetro UV-VIs no comprimento de onda já estabelecido anteriormente de 585 nm. Os valores de absorvância destas soluções foram utilizados para construir o gráfico da Figura 6, Absorvância versus Concentração, obtendo-se assim a curva de calibração, com a respetiva equação da reta. Esta equação foi utilizada para calcular a concentração de todas as soluções preparadas e das amostras em todos os ensaios de biossorção realizados.

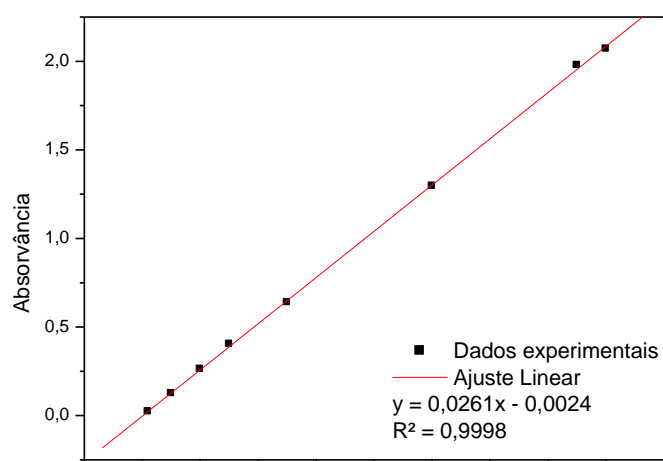


Figura 6: Curva de calibração para o corante Preto Reafix Super 2R

Como pode ser observado na Figura 6, a equação da reta obtida foi: “Abs = 0,0261C - 0,0024”, que apresenta boa correlação linear dos pontos, com valor do R<sup>2</sup> igual a 0,9998.

Em que, Abs é a absorvância e C a concentração (mg.L<sup>-1</sup>).

#### 4.4. TESTES PRELIMINARES

##### 4.4.1. Teste da influência do pH

A avaliação do pH da solução na biossorção é de grande importância no estudo, pois este pode tanto contribuir como prejudicar o processo, já que este pode influenciar na carga superficial do adsorvente e na ionização das moléculas de corante.

A Figura 7 representa o gráfico de pH *versus* percentagem de remoção de corante Preto Reafix Super 2R por biossorção com bagaço de malte.

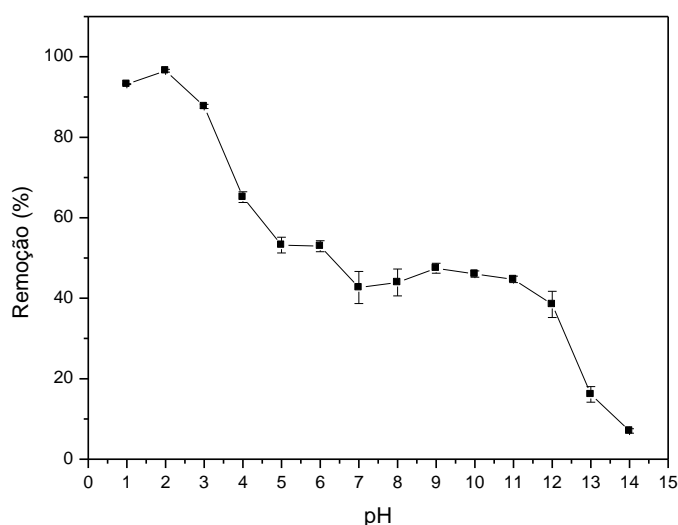


Figura 7: Efeito do pH na percentagem de remoção de corante. (C0: 75 mg.L<sup>-1</sup>; biossorvente: 0,125 g; 30 °C; 22 h; 150 rpm)

Pela Figura 7 podemos averiguar o potencial de remoção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte na faixa de pH 1 a 14. Observa-se que a percentagem de remoção aumenta à medida que a solução vai ficando mais ácida tendo o seu pico de remoção no pH 2 com remoção de aproximadamente 97%.

A acidez do meio pode afetar o equilíbrio químico dos grupos iônicos (forma dissociada ↔ forma molecular) tanto no adsorvente como no adsorvato. Podendo influenciar as suas interações de caráter eletrostático (DALLAGO *et al.*, 2005).

Com a diminuição do pH do sistema, a quantidade de sítios carregados positivamente aumenta, enquanto os sítios carregados negativamente diminuem. Isto é, o adsorvente é conduzido ao seu caráter catiônico mediante dissociação dos grupos amino (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) presente nas redes proteicas, favorecendo a adsorção dos corantes de caráter aniônico (DALLAGO *et al.*, 2005; SILVA e OLIVEIRA, 2012).

Os corantes reativos são de caráter aniônico, contendo em sua composição o grupo sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ). O corante Preto Reafix Super 2R assume a sua natureza e quando o processo foi colocado em meio ácido, a atração eletrostática entre o corante (caráter aniônico) e o bagaço de malte ativou-se levando a máxima adsorção, ficando os sítios do adsorvente carregada positivamente pela adsorção de íons  $\text{H}^+$  da solução.

Quando houve o aumento no pH do sistema, verificou-se exatamente o oposto, desfavorecendo a adsorção.

No seu trabalho Royer (2008) ao estudar a remoção de corantes pela casca de semente de *Araucaria augustifolia* refere que o máximo valor de adsorção dos corantes vermelho Reativo 194 não-hidrolisado e hidrolisado ocorrem em soluções de pH entre 1,5 e 2.

#### 4.4.2. Teste granulometria

O teste de granulometria avaliou a influência do diâmetro médio das partículas de bagaço de malte na remoção do corante Preto Reafix Super 2R, a Tabela 3 apresenta a dimensão das partículas utilizadas para a elaboração dos testes.

Tabela 3: Diâmetro médio das partículas.

<b>Tamanho das Partículas</b>	
Mesh	mm(médio)
Mistura	Mistura
48-60	0,285
60-115	0,281
115-150	0,115
150-400	0,068

Estes experimentos foram realizados para todos os tamanhos de partícula descritos na Tabela 2, separadamente. Foram adicionados à solução sintética com concentração inicial de  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  a pH 2, temperatura  $30^\circ\text{C}$  e agitação 150 rpm em banho metabólico com agitação por um período de 22 horas. Os valores de remoção obtidos por diferentes granulometrias estão apresentados na Figura 8.

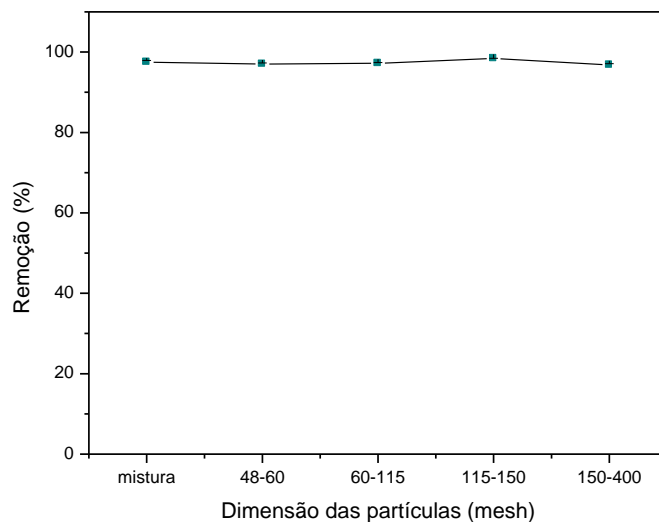


Figura 8: Efeito da dimensão das partículas na percentagem de remoção de corante C0: 75mg.L-1; biossorvente: 0,125 g; pH 2; 30 °C; 22 h.

Considerando que a remoção para cada diâmetro de partículas não apresentou alterações significativas, optou-se pela continuidade dos experimentos utilizando a biomassa sem peneiramento, eliminando assim, esta etapa de processo, evitando futuros custos operacionais de trituração e peneiramento.

#### 4.4.3. Teste velocidade de rotação

A velocidade de rotação dos experimentos, no banho metabólico dá-nos a percepção de como a velocidade de contato pode influenciar na remoção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte.

Obtiveram se os valores de remoção por diferentes rotações na incubadora shaker conforme apresenta a Figura 9.

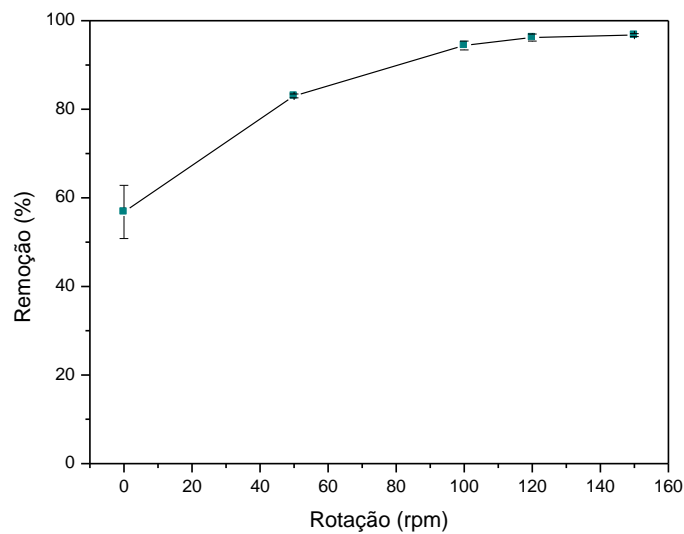


Figura 9: Efeito da velocidade de rotação na percentagem de remoção de corante. C0: 75mg.L-1; biossorvente: 0,125 g; pH 2; 30 °C; 22 h.

Pela análise da Figura 9 podemos verificar um aumento da variação de remoção em função do aumento da velocidade. Na amostra sem agitação e com agitação 50 rpm obteve-se uma remoção baixa em média de 57% e 83% respectivamente, contudo significativa se refletirmos que houve nenhum ou pequenos gastos de energia. Para velocidade de agitação de 150 rpm obteve-se a melhor remoção, em torno de 97%.

A análise de velocidades de rotação é essencial para o estudo da etapa controladora da transferência de soluto no processo de adsorção. Isto é, se a etapa controladora do processo for difusividade externa, para um aumento da velocidade de agitação deve-se obter melhor resposta no processo de adsorção. Pois, quanto maior for a velocidade de agitação menor será o número de partículas estagnadas ao redor do sítio do adsorvente. Porém, se a difusividade interna for a etapa que controla o processo, a velocidade de agitação não tem qualquer influência na adsorção (FOGLER, 1999).

Tendo em vista os resultados obtidos neste teste, verifica-se que a difusividade externa é a etapa controladora do processo, pois obteve-se uma melhor resposta no processo de adsorção com o aumento da velocidade de agitação. Portanto os experimentos seguintes foram realizados com velocidade de agitação de 150 rpm.

#### 4.5. TESTE CINÉTICO

No estudo cinético é avaliado o tempo de contato necessário entre o corante/bagaço de malte até o sistema atingir o equilíbrio.

Os resultados do estudo cinético da biossorção foram obtidos em função dos testes preliminares: pH 2, partículas sem peneiramento e velocidade de agitação de 150 rpm, nas temperaturas 30, 40, 50 ± 2° C e podem ser observados na Figura 10.

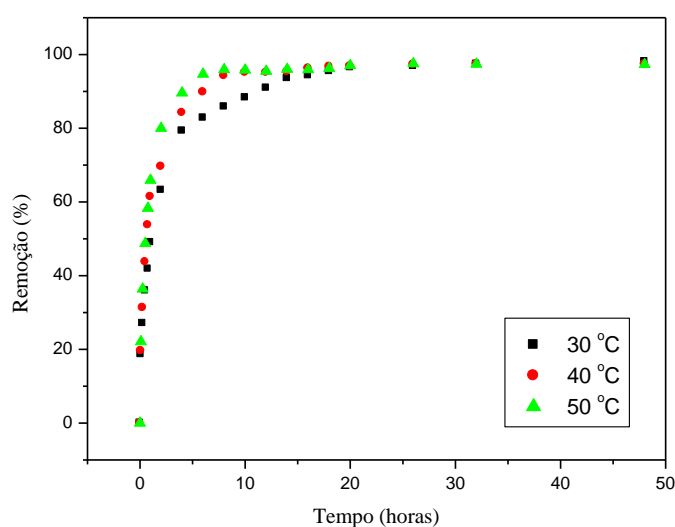


Figura 10: Efeito do tempo de contato na biossorção em diferentes temperaturas.

Avaliando a Figura 10 podemos observar um comportamento cinético similar para todas as temperaturas, em que a sorção é rápida nos primeiros instantes de contato, seguindo-se um período bastante extenso em que o processo é bastante lento. Pode acontecer devido à quantidade de sítios ativos livres no início da adsorção, e que ao longo do tempo vão ficando ocupados criando forças de repulsão.

Ao fim da primeira hora a taxa de biossorção observada era superior a 50% em todas as temperaturas chegando aos 65,9 % para a temperatura de 50°C, alcançando o equilíbrio ao fim de 32 horas de contato entre o bagaço de malte e o corante Preto Reafix Super 2R, para os três valores de temperaturas testados.

Ao avaliar as curvas cinéticas verifica-se que para valores de temperatura mais elevados a velocidade de adsorção aumenta, provavelmente devido a uma maior agitação molecular no sistema, o que proporciona uma maior velocidade na difusão das moléculas de corante até aos sítios vazios do adsorvente.

Contudo, com o aumento da temperatura é alterado o equilíbrio entre o corante Preto Reafix Super 2R e o bagaço de malte, beneficiando a remoção se este for um processo endotérmico. O contrário acontece em processos exotérmicos.

Verificando os dados experimentais observamos que o processo de bioadsorção é mais rápido para o valor de 50°C, sendo alcançados valores próximos do equilíbrio mais rapidamente. Ao fim de 6 horas alcançou-se uma remoção de 94 %, sendo que somente ao fim de 32 horas se atingiu o equilíbrio com 97% de remoção do corante.

Porém, para uma futura aplicação dos resultados à escala industrial no tratamento de efluentes têxteis, terão de se avaliar os custos/benefícios em torno destes dois parâmetros: se em gastar mais energia no aquecimento do fluido ou um maior tempo de contato (maior volume do reator) do corante/bagaço de malte a temperatura inferior, para se atingir o valor de remoção pretendido.

#### 4.5.1. Aplicação dos modelos cinéticos

Com a finalidade de avaliar a cinética de adsorção do corante e o bagaço de malte, os modelos cinéticos Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais obtidos no estudo cinético, para avaliar o que melhor descreve o processo.

As equações lineares para os modelos cinéticos estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Equações lineares dos modelos cinéticos em estudo.

Modelo	Equação linear	Plot
Pseudo-Primeira Ordem	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t$	$\log(q_e - q_t) \text{ vs } t$
Pseudo-Segunda Ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t$
Difusão Intrapartícula	$q_t = k_i t + C$	$q_t \text{ vs } t$

Com o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos linearizados obtiveram-se os gráficos das Figuras 11, 12 e 13 para as temperaturas em estudo. A

partir destes obteve-se a equação da reta para se analisar o melhor modelo classificando os parâmetros cinéticos.

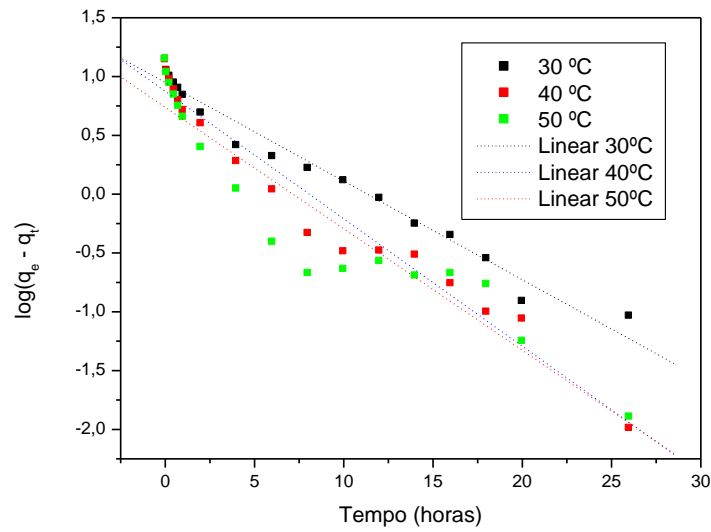


Figura 11 Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem para a biossorção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte em diferentes temperaturas.

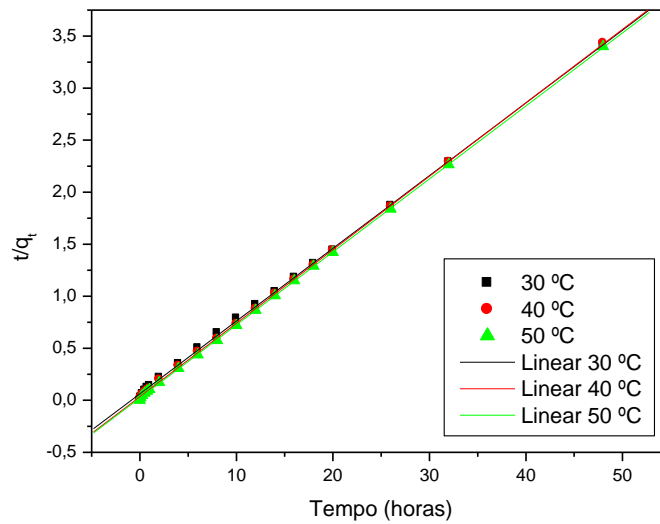


Figura 12: Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem para a biossorção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte em diferentes

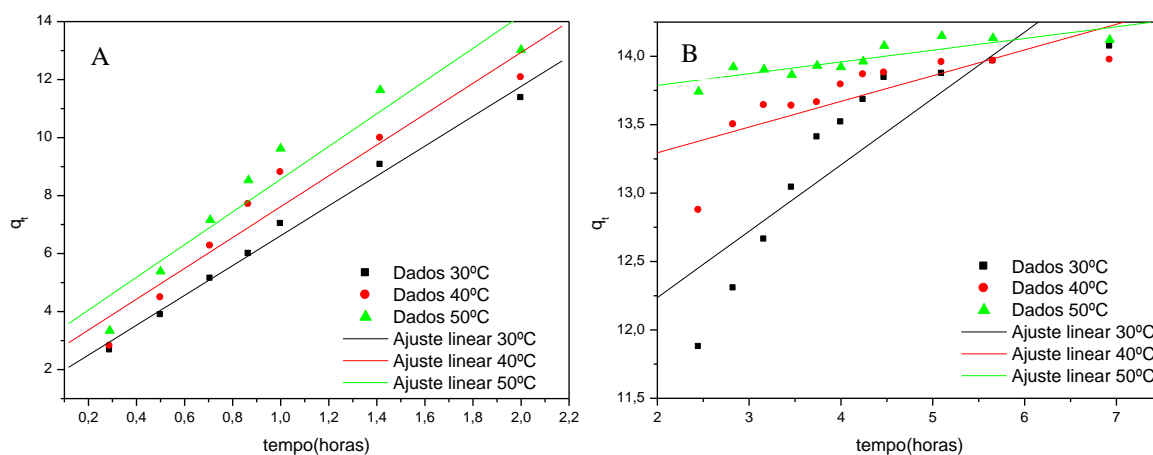


Figura 13: Modelos cinéticos de Difusão Intrapartícula para a biossorção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte.(A)- Fase rápida; (B)- Fase lenta

A Tabela 5 apresenta os parâmetros e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os modelos cinéticos aplicados às diferentes temperaturas.

Tabela 5: Parâmetros dos modelos cinéticos para biossorção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de malte.

Modelo	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		30 ± 2	40 ± 2	50 ± 2
Pseudo-primeira ordem	$q_e$ (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	13,97	13,97	14,13
	$q_e$ (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	2,583	2,396	2,093
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,193	0,249	0,2379
	$R^2$	0,9744	0,9638	0,8937
Pseudo-segunda ordem	$q_e$ (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	14,306	14,164	14,265
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0783	0,143	0,211
	$R^2$	0,9994	0,9998	0,9999
Difusão intrapartícula	$k_1$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0095	0,0097	0,0183
	$R^2$ (etapa rápida)	0,9901	0,9328	0,9248
	$R^2$ (etapa lenta)	0,7577	0,6047	0,7623

Na análise à Tabela 5, verifica-se que o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados cinéticos experimentais, apresentando valor de coeficiente de correlação  $R^2$  próximo a 1. Além disso, para este modelo ao analisar os valores de  $q_e$  calculado verificamos que foram concordantes com os valores de  $q_e$  experimental.

Marín (2015) no estudo aos corantes *Reactive Blue 203* e *Reactive Red 195* usando bagaço de maçã confirma que o modelo de Pseudo-segunda ordem apresentou uma melhor correlação para adsorção dos corantes.

Para a constante de velocidade ( $k_2$ ) com o aumento da temperatura, podemos ver que o seu valor passou de  $0,0783 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}$  a  $30^\circ\text{C}$  para  $0,211 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}$  a  $50^\circ\text{C}$ . Pode ser pelo fato de com o aumento da temperatura as moléculas ficarem mais agitadas, favorecendo a velocidade da reação.

Por fim o ajuste ao modelo de difusão intrapartícula indicou que a etapa de difusão não foi determinante no processo, pois o ajuste dos dados na fase mais lenta para as temperaturas  $30$ ,  $40$  e  $50^\circ\text{C}$  não atingiu a linearidade sendo o coeficiente de correlação de  $0,758$ ,  $0,604$  e  $0,762$ , respectivamente.

#### 4.6. TESTE DE EQUILÍBRIO

Para avaliar as condições de equilíbrio foram realizados ensaios com diferentes concentrações, por um período de 32 horas, tempo determinado a partir do teste cinético, por este ser o tempo necessário para se atingir o equilíbrio do sistema. Porém a temperatura utilizada foi  $30^\circ\text{C}$  por esta se apresentar mais próxima da temperatura ambiente.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 6: Resultados obtidos nos testes de equilíbrio.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
12,5	95,8
24,9	96,8
47,3	97,5
103,8	97,6
199,4	76,2
399,0	47,5
593,5	35,5
797,0	25,6
984,5	19,6

Para analisar os dados experimentais de equilíbrio de bioadsorção, foram aplicadas algumas isothermas de adsorção.

#### 4.6.1. Isothermas de adsorção

O ajuste das isothermas de adsorção aos dados experimentais representa a relação de equilíbrio entre a acumulação corante Preto Reafix 2R pelo bagaço de malte e a concentração de corante final na solução aquosa, expressando a capacidade de adsorção do bioadsorvente a uma dada temperatura.

Para descrever o processo de bioadsorção corante/bagaço de malte foram usadas as isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin linearizadas.

Nas Figuras 14, 15 e 16 estão representados os ajustes das isothermas aos dados de equilíbrio.

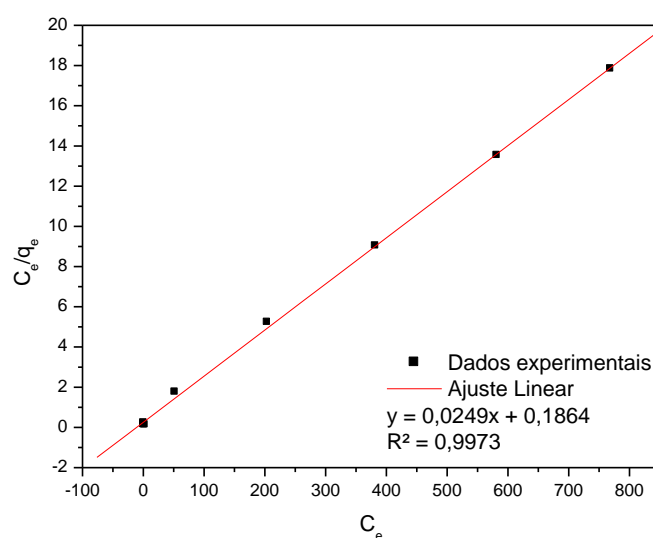


Figura 14: Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pela isoterma de Langmuir

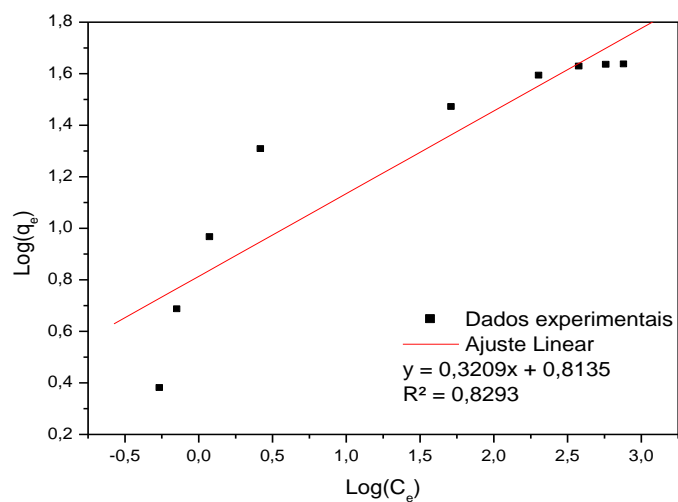


Figura 15 Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pela isoterma de Freundlich

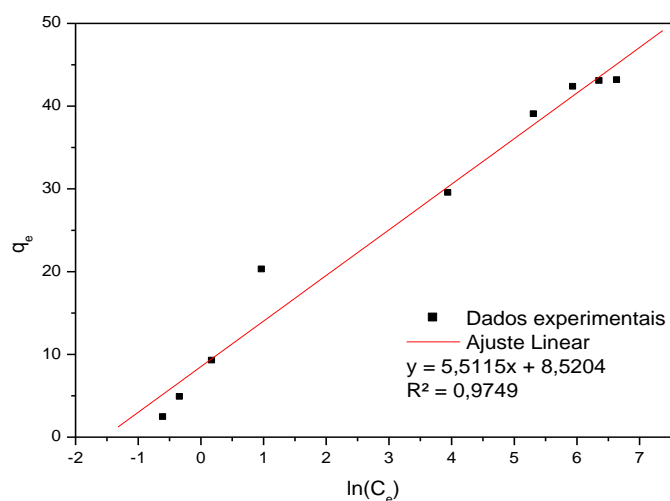


Figura 16: Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pela isoterma Temkin

Os valores dos parâmetros ajustados para cada isoterma, bem como o coeficiente de correlação,  $R^2$  podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros e coeficientes de correlação obtidos pelas isotermas de adsorção.

Isotermas de adsorção	Parâmetros	R <sup>2</sup>
Langmuir	$K_L = 0,1336(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ $q_{\text{max}} = 40,1606(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,9973
Freundlich	$K_F = 6,5088(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ $n = 3,1162$	0,8293
Temkin	$A_T = 4,6923(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ $B = 5,5115(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,9749

O melhor ajuste dos experimentos aconteceu pelo modelo de Langmuir ( $R^2=0,9973$ ), o que segundo a literatura, a biossorção do corante Preto Reafix 2R pelo bagaço de malte poderá ter assumido a idealidade no processo de adsorção em monocomponete, existindo um número finito de sítios ativos uniformemente distribuídos onde as moléculas de corante se depositam não interagindo umas com as outras, resultando assim em uma monocamada (Silva, 2011).

Deste modo, o modelo de isoterma de Langmuir pode ser utilizado para representar os dados experimentais de equilíbrio na adsorção de corantes por bagaço de malte. A capacidade máxima de adsorção na monocamada ( $q_{\text{max}}$ ) foi  $40,16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para o corante Preto Reafix Super 2R, obtido a pH 2 e a  $303,15 \text{ K}$  (Tabela 7).

A capacidade máxima de adsorção pode ser influenciada por vários fatores como a característica do adsorvente, variáveis do processo, condições da solução ou química do corante (Dotto *et al.*, 2001).

Portanto, uma comparação da capacidade máxima de adsorção entre vários tipos de biossorventes pode ser inconclusiva. Porém, partindo do pressuposto que os valores de  $q_{\text{máx}}$  foram obtidos nas melhores condições experimentais, a Tabela 7 apresenta valores de capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) para alguns corantes removidos por diferentes adsorventes encontrados na literatura.

Tabela 8: Capacidade de biossorção de corantes por diferentes biossorbentes

Biossorvente	Corante	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Bagaço cana açúcar	Azul metileno	31,79	Silva e Oliveira, 2012
Bagaço de laranja	Azul Reativo 5g	25,98	Fiorentinet al., 2010
Casca de semente de <i>Araucária angustifolia</i>	Vermelho Reativo 194 hidrolisado	76,5	Royer, 2008
Mesocarpo do coco verde	Cinza Reativo BF-2R	21,9	da Rocha et al., 2012
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> esgotada	Preto Reativo 5	28,41	Dall Agnol, 2014
<i>Salvinia sp.</i> pré-tratada	Vermelho Reativo 4B	5,078	Cunha, 2014
Bagaço de malte	Preto Reafix Super 2R	40,16	Este estudo

Comparando os valores da capacidade máxima de adsorção apresentados na Tabela 7 com o obtido neste trabalho (40,16 mg.g<sup>-1</sup>), verificou-se que o corante utilizado nesta trabalho, resultou em uma boa capacidade máxima de adsorção.

O parâmetro  $k_L$  do modelo de Langmuir, expressa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato (L.g<sup>-1</sup>) sendo de 0,13 L.g<sup>-1</sup>, que segundo Mouta *et al.* (2008) este parâmetro está de acordo com os valores presentes na literatura. Sendo este, considerado um valor elevado de  $k_L$  que aponta para uma boa afinidade entre o bagaço de malte e o corante Preto reafix 2R.

Na Figura 17 podemos ver o modelo de Langmuir não linearizado o que segundo Vilar (2006) é possível verificar quando a concentração de equilíbrio de um adsorvente, em fase sólida, aumenta acentuadamente, a adsorção é favorável e resulta numa isoterma na forma convexa, indicando alta afinidade do sorvente pelo soluto.

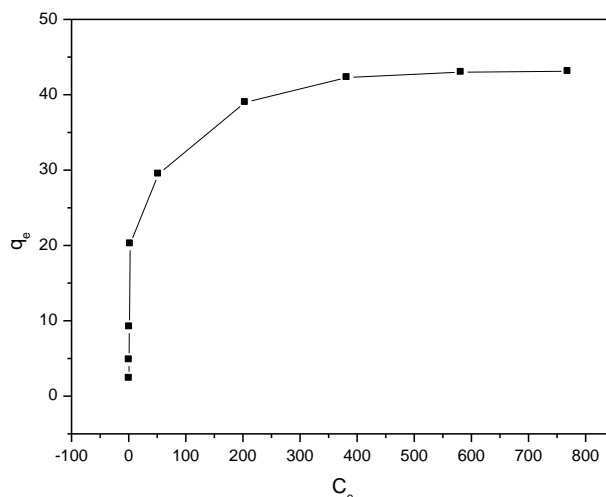


Figura 17: Modelo de Langmuir não linearizado

#### 4.7. DADOS TERMODINÂMICOS

O principal objetivo do estudo termodinâmico é determinar se o processo é espontâneo ou não, endotérmico ou exotérmico, bem como a organização ou desorganização na adsorção ao longo do processo de biossorção.

Para calcular os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante Preto Reafix Super 2R foram analisados os mesmos resultados experimentais do teste cinético. Para tal, utilizaram-se as Equações 11, 12, 13 e 14. Sendo os valores calculados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Preto Reafix Super 2R

<b>Temperatura</b> (K)	<b>K</b> (L g <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
303,15	38,02	-9,17		
313,15	38,40	-9,50	0,6	0,03
323,15	38,59	-9,81		

Analisando os dados da Tabela 9 pode-se perceber que o processo de adsorção ocorre de forma espontânea e favorável, para a gama de temperaturas estudadas. Pois os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) apresentaram valores negativos, sendo que quanto mais negativos os valores mais favorável será o processo. Já o valor positivo (0,6 KJ mol<sup>-1</sup>) da entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) mostra que a adsorção do corante Preto Reafix Super 2R acontece de forma endotérmica. Por fim, o valor positivo de entropia padrão

( $\Delta S^\circ$ ) apresentado na Tabela 9 indica que ao longo do processo ocorreram mudanças na estrutura interna do adsorvente em virtude das interações que ocorrem.

Outros pesquisadores, também observaram comportamentos semelhantes para a adsorção de corantes reativos em diferentes espécies de adsorventes (TAHIR e RAUF, 2006; DEBRASSI *et al.*, 2011; ALVES, 2013).

Os parâmetros, constante de Arrhenius e Energia de ativação foram obtidos a partir da Equação 14 e seus valores estão presentes na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros equação Arrhenius

<b>R<sup>2</sup></b>	<b>A</b>	<b>Ea (KJ)</b>
0,9686	48,39	605,89

De acordo com Pereira *et al.* (2003), a energia de ativação (Ea) corresponde à energia necessária para um fluido se deslocar (fluir) pelo fluxo da solução para a superfície do adsorvente, obtendo-se uma relação da viscosidade com a mudança de temperatura.

Para maiores valores da Energia de ativação (Ea) significa que a viscosidade é bastante sensível à mudança de temperatura, verificando-se um fluido menos viscoso com o aumento da temperatura. Com isto, obtém-se um aumento das distâncias intermoleculares provocadas pelo aquecimento, reduzindo as forças atrativas intermoleculares, diminuindo a viscosidade e favorecendo a adsorção em monocamada (GRANGEIRO *et al.*, 2007).

Comparando com o estudo de Canciam (2011), a energia de ativação (Ea) de 605,89 KJ é considerada “alta” o que reduz as forças atrativas intermoleculares, favorecendo a adsorção na monocamada (o que confirma as conclusões subjacentes aos pressupostos da isoterma de Langmuir).

#### 4.8. EFEITO DA INTERFERÊNCIA DE OUTROS CORANTES NA BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REAFIX 2R

Em efluentes têxteis pode existir uma variedade de fatores que influenciam o processo de biossorção, como uma mistura de corantes. O objetivo deste teste foi verificar a capacidade de remoção do corante Preto Reafix Super 2R pelo bagaço de

malte em soluções com diferentes corantes. Os resultados do efeito destas interferências estão apresentados na Figura 18 (A) concentração do corante  $225 \text{ mg.L}^{-1}$  e (B) concentração do corante  $75 \text{ mg.L}^{-1}$ , por 20 horas de contato.

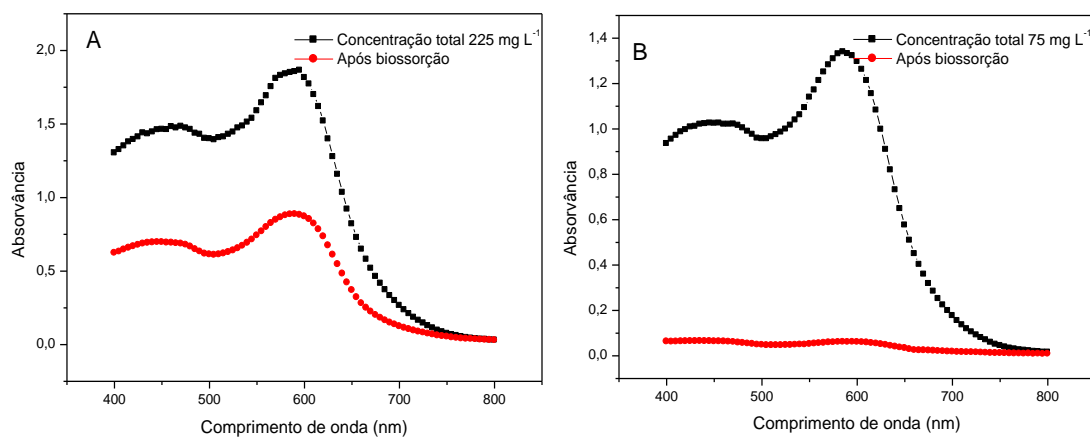


Figura 18: (A) Concentração total  $225 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $75 \text{ mg.L}^{-1}$  corante amarelo +  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  corante azul +  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  cortante Preto Reafix Super 2R) diluída 2 vezes.

(B) Concentração total  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $25 \text{ mg.L}^{-1}$  corante amarelo +  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  corante azul +  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  cortante Preto Reafix Super 2R)

Para se obter uma estimativa da percentagem de remoção, todos os cálculos foram realizados usando o programa matemático Origin 6.0, a partir da área integrada dos espectros obtidos das leituras UV-Vis.

Na figura 18 (A) o espectro está representado para a solução de corantes diluída 2 vezes, uma vez que a leitura da solução não diluída não é possível. Por meio dos espectros é possível verificar que após o processo de biossorção a remoção dos corantes foi de aproximadamente 77%, sendo este valor satisfatório considerando a alta concentração inicial dos corantes. Este valor está de acordo com a percentagem de remoção alcançada nos testes de equilíbrio para uma concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante Preto Reafix Super 2R. A Figura 18 (B) pode-se observar que para concentração total dos corantes a  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  a remoção obtida foi de 94,3 % o que comparando com os valores obtidos nos testes cinéticos a  $30^\circ\text{C}$  para o corante Preto Reafix Super 2R, se verifica que ao final de 20 horas a remoção está dentro dos mesmos valores. Pode-se assim concluir-se que para a presença de outros corantes até a concentração total de  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  não afetou significativamente a capacidade de remoção dos corantes pelo bagaço de malte.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado a capacidade de remoção do bagaço de malte em função do corante Preto Reafix Super 2R. Com a realização dos testes preliminares, permitiu avaliar, que o tamanho das partículas da biomassa, não tem uma influência significativa na remoção do corante, desse modo, os experimentos foram realizados utilizando as partículas de bagaço de malte sem peneiramento. O teste do efeito do pH mostrou que o processo de adsorção é mais eficaz à medida que o pH se aproxima dos valores mais ácidos, acentuando a melhor remoção em pH 2. Em valores de pHs básicos, o sistema apresentou pouca remoção e em pHs 13 e 14 a remoção foi extremamente baixa. O teste de velocidade de agitação verificou a melhor remoção na velocidade de 150 rpm. O tempo de equilíbrio do sistema estudado foi de 32 horas para as diferentes temperaturas de 30, 40 e 50°C com capacidade de remoção de 97 %. O modelo cinético em que melhor ajustou os resultados foi o modelo Pseudo-segunda ordem, que apresentou coeficiente de correlação próximo de 1, com o valor da massa máxima adsorvida real coerente com o valor obtido experimentalmente. O modelo da Isoterma de Langmuir representou melhor os dados obtidos experimentalmente no teste de equilíbrio. Por esse resultado pressupõe-se a homogeneidade da superfície da biomassa, assim como o processo de biossorção poderia ter ocorrido por adsorção em monocamadas. O parâmetro de capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) apresentou valor de 40,16 mg g<sup>-1</sup> o que demonstra uma boa capacidade máxima de remoção, assim como a constante de Langmuir ( $K_L$ ), demonstrou uma boa afinidade entre o bagaço de malte e o corante Preto Reafix Super 2R. Pela análise aos dados termodinâmicos verificou-se que o sistema é espontâneo, endotérmico e que ao longo do processo aumenta a desorganização do processo devido as possíveis interferências no sistema. Por fim, pode-se afirmar que a biossorção com o bagaço de malte quando em condições favoráveis possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo o corante preto Reafix Super 2R.

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caraterizar o bagaço de malte antes e após a biossorção do corante Preto Reafix super 2R por FTIR para se obter melhores caraterísticas do biossorvente.

- Avaliar a influência de potenciais interferentes, normalmente presentes em efluentes industriais, tais como metais e sais dissolvidos.
- Avaliar o processo de biossorção do corante em sistema contínuo.
- Estudar a capacidade do bagaço de malte na remoção de outros corantes têxteis em efluentes industriais.

## 6. REFERÊNCIAS

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat. *Environ Pollut*, v.56, p. 39-50, 1989.

ALVES, F. C. , ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA, Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, Brasil, 2013.

ARAÚJO, C. S. T. et al. CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CEVADA (*Hordeum vulgare*) RESÍDUO DE INDÚSTRIA CERVEJEIRA ANTES E APÓS A ADSORÇÃO DE ÍONS Pb(II). *Revista Mirante*, Anápolis, v. 8, n. 1, p.1-10, jun. 2015.

BARBOSA, G. S. DESAFIO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, Mestrado PROURB/FAU/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BARROS, M. A. S. D., 2003, *Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, Brasil, 167p.

BOAS, N. V. et al. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 16, n. 12, p.1359-1366, set. 2012.

CALFA, B. A.; TOREM, M. L.. Uso de Biomassas em Processo Combinado Biossorção/Flotação para Remoção de Metais Pesados. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2014. 77 p.

CARVALHO, Q. V..Estudo da Dispersão de Metais Pesados na Envolvente de uma Central Termoelétrica a Carvão. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas e Geo-ambiente, Universidade do Porto, Porto, 2012.

CONAMA, BRASIL. - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 430, De 13 De Maio de 2011. p. 8, 2011.

CUNHA, Bruna dos Santos. Utilização de Biossorventes Alternativos na Remoção de Corantes Têxteis. 2014. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná). Medianeira, 2014.

CRAESMEYER, G. R.. Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência na Área de Tecnologia Nuclear, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

DIRECTIVA 2009/28/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. Portugal, 23 abr. 2009.

DALL AGNOL, Ramon. BIOSSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 UTILIZANDO SACCHAROMYCES CEREVISIAE ESGOTADA DO PROCESSO FERMENTATIVO DA PRODUÇÃO DE CERVEJA. Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

DEBRASSI, A. *et al* ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO POR DERIVADOS DA O-CARBOXIMETILQUITOSANA HIDROFOBICAMENTE MODIFICADOS, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí - SC, Brasil, 2011.

FERNANDES, A. C. P. et al. ADSORÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS: Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil por Adsorção em Materiais de Baixo Custo. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2010.

FERREIRA, A. S.; BENKA, C. L.. PRODUÇÃO DE CERVEJA ARTESANAL A PARTIR DE MALTE GERMINADO PELO MÉTODO CONVENCIONAL E TEMPO REDUZIDO DE GERMINAÇÃO. 2014. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2014.

FIorentin, L. D.; Trigueros, D. E.G.; Módenes, A. N.; EspinozaQuiñones, F. R.; Pereira, N. C.; Barros, S. T. D.; Santos, O. A. A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and eq

Fontana, K. et al. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Ecotoxicology And Environmental Safety*. Ponta Grossa, p. 1-8. nov. 2015.

Geankoplis, C.J., 2003, "Transport process and separation process principles". *Prentice Hall Professional Technical reference*, New Jersey, 4<sup>o</sup> edição, p.760 – 776.

Guaratini, C. C. I. e Zanoni, M. V. B. "Corantes Têxteis", *Química Nova* 23, pp. 1-21. 2000.

HAYASHI, A. M.. REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE ATRAVÉS DE PROCESSOS DE BIOSORÇÃO EM ALGAS MARINHAS. 2001. 232 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

Jinkings, I. REESTRUTURAÇÃO PRODUTIVA E EMPREGO NA INDÚSTRIA TÊXTIL CATARINENSE. Dissertação de mestrado Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Santa Catarina, 2002

KIMURA, Irene Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros*, v. 9, n. 3, p. 7, set. 1999.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. et al. “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”. Química Nova 25, 1, pp. 78-82. 2002.

LIMA, T. C. et al. Estudo da Produção de Bioetanol a Partir do Bagaço de Malte. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, 10., 2014, Rio de Janeiro. Influência da Pesquisa em Engenharia Química no Desenvolvimento Tecnológico e Industrial Brasileiro. Rio de Janeiro: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2014. v. 1, p. 1 - 4.

MARIN, Pricila. Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2013.

MARÍN, S. L. A. REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS C.I. REACTIVE BLUE 203 E C.I. REACTIVE RED 195 MEDIANTE O USO DE BAGAÇO DE MAÇÃ COMO ADSORVENTE. Dissertação mestrado da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

OLIVEIRA, C. P. F.. Efeito de cobre e chumbo, metais pesados presentes na água de formação derivada da extração do petróleo da província petrolífera do Urucu – Am, sobre o tabaqui, Colossoma macropomum (Cuvier, 1818). 2003. 84 f. Monografia (Especialização) - Curso de Biologia Tropical e Recursos Naturais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2003.

OLIVEIRA, É. L.. Avaliação das cascas trituradas do Jatobá-do-cerrado (Hymenaea stigonocarpa) como adsorvente natural na remoção de íons Cd(II). 2014. 50 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2014.

OLIVEIRA, S. P. D. Remoção do corante azul reativo 5G utilizando o adsorvente comercial. Universitária UNIOESTE/Campus de Toledo, Toledo, 2013

PASSOS, J. A. L. AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS NO SISTEMA SOLO-PLANTA E O SEU DESENVOLVIMENTO: ESTUDO DE CASO DO LODO DA CETREL. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Cd (II), Cu (II) E Zn (II) PELA MACRÓFITA EGERIA DENSA. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Toledo, 2007.

PINHO, J. P. R.. Lixiviação de Biomassa e seu Efeito nos Produtos de Combustão. 2010. 229 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.

PINO, G. A. H.. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera). 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorvente. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

de SÁ, M. M. A. M., Aplicação de  $\beta$ -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis. Tese de Mestrado em Química Têxtil na Universidade do Minho, 2008.

SALEM, Vidal. Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2010.

SCHNEIDER, I. A. H.. Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos. 1995. 157 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia

Metarlúgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. Toledo-PR, Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. Dissertação (Mestrado).

SILVA, Jean Ferreira. Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum* sp. 2006. 179 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SILVA, J. L. B. C. et al. BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS: UMA REVISÃO. Revista Saúde e Ciência, Sumê, v. 3, n. 3, p.137-149, dez. 2014.

SOUZA, J. I. et al. Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). Acta Bot. Bras., São Paulo, v. 1, n. 22, p.217-223, maio 2007.

VIEIRA, P. M. C. UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS DE BAIXO CUSTO (CASCA DE CAMARÃO) PARA A REMOÇÃO DE CRÓMIO. Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, Bragança, 2009.

VOLESKY, B.; Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, Hydrometallurgy, v. 59, p. 203 -216, 2001