



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Fabíola Melazo Amorim Silva Costa

Engenharia Química, UFU, 2017

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE GRÃOS DE CERVEJARIA NA ADSORÇÃO DO
CORANTE REATIVO AZUL 5G EM SOLUÇÕES AQUOSAS: SISTEMAS BATELADA E
LEITO FIXO**

Dissertação de Mestrado

Goiânia

2020

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

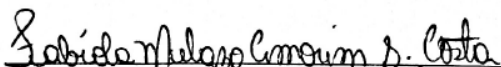
Nome completo do autor: FABÍOLA MELAZO AMORIM SILVA COSTA

Título do trabalho: UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE GRÃOS DE CERVEJARIA NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G EM SOLUÇÕES AQUOSAS: SISTEMAS BATELADA E LEITO FIXO

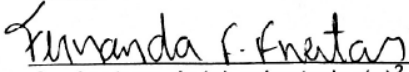
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento **SIM** **NÃO**¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 18 / 03 / 2020 .

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

Fabíola Melazo Amorim Silva Costa

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE GRÃOS DE CERVEJARIA NA ADSORÇÃO DO
CORANTE REATIVO AZUL 5G EM SOLUÇÕES AQUOSAS: SISTEMAS BATELADA E
LEITO FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Fernanda Ferreira Freitas

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Araceli Aparecida Seolatto

Goiânia

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Costa, Fabíola Melazo Amorim Silva
UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE GRÃOS DE CERVEJARIA NA ADSORÇÃO DO
CORANTE REATIVO AZUL 5G EM SOLUÇÕES AQUOSAS: SISTEMAS BATELADA E
LEITO FIXO [manuscrito] / Fabíola Melazo Amorim Silva Costa. - 2020.
83 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Fernanda Ferreira Freitas; co-orientadora Dra.
Araceli Aparecida Seolatto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia,
2020.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, lista de figuras, lista de tabelas.

1. adsorção. 2. biossorventes. 3. resíduo de grãos de cervejaria. 4.
corante reativo azul 5g. 5. planejamento estatístico. I. Freitas, Fernanda
Ferreira, orient. II. Título.

CDU 66.0

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 35 da sessão da Defesa de Mestrado de **Fabiola Melazo Amorim Silva Costa**, que confere o título de **Mestra em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos seis de fevereiro de dois mil e vinte, a partir da(s) 14h30, no Anfiteatro do IQ II, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado intitulada "UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE GRÃOS DE CERVEJARIA NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G EM SOLUÇÕES AQUOSAS: SISTEMAS BATELADA E LEITO FIXO". Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Prof^ª. Dr^ª. **Fernanda Ferreira Freitas (IQ - UFG)** e a Co-Orientadora Prof^ª. Dr^ª. **Araceli Aparecida Seolatto (IQ-UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof^ª. Dr^ª. **Indianara Conceição Ostroski (IQ/UFG)**, membro titular interno, e Prof. Dr. **Sérgio Botelho de Oliveira (IFG)**, membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Prof^ª. Dr^ª. **Fernanda Ferreira Freitas**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos seis de fevereiro de dois mil e vinte.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Araceli Aparecida Seolatto, Professora do Magistério Superior**, em 06/02/2020, às 16:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernanda Ferreira Freitas, Professora do Magistério Superior**, em 06/02/2020, às 16:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professora do Magistério Superior**, em 06/02/2020, às 16:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Botelho de Oliveira, Usuário Externo**, em 06/02/2020, às 16:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1142973** e o código CRC **851B2925**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Angelo da Costa e Ana Maria Amorim Silva Costa, e a minha avó Bírua Neves Amorim Silva.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar presente em todos os lugares e de todas formas, me mostrando como tudo pode ser possível se feito com amor.

Aos meus pais, Luiz Angelo e Ana Maria, pelo apoio, incentivo, confiança, amor e por jamais desistirem dos meus sonhos, mesmos em situações difíceis.

À minha avó Bírua, pelas orações diárias, pelos abraços, pelas conversas e cartinhas e por me mostrar o quanto Deus é maravilhoso.

Ao meu irmão Ighor Melazo, por ser um irmão tão carinhoso, pelo apoio e pelos abraços.

Ao meu namorado Antônio Carlos Filho, por ter me incentivado e encorajado a fazer o mestrado, e por ser meu companheiro nesta caminhada.

A minha amiga Débora, pela amizade, pela parceria, pelo convívio e por tornar-me uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus amigos, Igor, Wanessa, Jéssika, Mateus, Camila, Luana, Guilherme e Gabriela, pela amizade, por me ouvirem e por terem deixado esses anos em Goiânia mais leves e divertidos.

À minha orientadora, Dr^a Fernanda Ferreira Freitas, por se disponibilizar como orientadora, pela oportunidade, pela confiança, pela paciência, pelos ensinamentos e pelas conversas.

À professora Dr^a Araceli Aparecida Seolatto, pela coorientação, por ter me dado a oportunidade de trabalhar na área de adsorção, pela paciência, pelos ensinamentos e pelo apoio.

À professora Dr^a Indianara Conceição Ostroski, pelas inúmeras dúvidas tiradas, pelos ensinamentos e por ceder equipamentos para elaboração de parte deste trabalho.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química, pois muitos me ajudaram e fizeram com que essa jornada fosse cumprida com sucesso.

A todos que de alguma forma me ajudaram e torceram por mim.

À CAPES pela bolsa de estudos.

Muito obrigada.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

O setor têxtil é um grande consumidor de água doce e seu crescente desenvolvimento resulta na geração de grandes quantidades de resíduos potencialmente tóxicos nos cursos d'água, representando grave ameaça ao homem e ao meio ambiente. O tratamento biológico nem sempre apresenta uma solução eficaz para este tipo de efluente, levando à necessidade de utilização de processos de tratamento alternativos. A adsorção é uma opção que se destaca devido a sua alta eficiência e versatilidade, desde que seja utilizado um adsorvente viável para aplicação industrial. Este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção do corante Reativo Azul 5G (RA5G), em sistema batelada e leito fixo, utilizando como adsorvente resíduos de grãos de cervejaria (RGC). O adsorvente foi caracterizado por meio de análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e ponto de carga zero. Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) no estudo da adsorção em batelada e um planejamento fatorial completo para o leito fixo, buscando encontrar condições que pudessem favorecer o processo de adsorção do corante. As caracterizações mostraram que o RGC é um material heterogêneo, com superfície irregular e com presença de poros, além de possuir grupos funcionais em sua superfície que podem estar envolvidos no processo de adsorção. A cinética de adsorção foi obtida, apresentando um tempo de equilíbrio de adsorção de aproximadamente 24 h e uma remoção de corante de 91,5 %. Os dados da cinética de adsorção em batelada, foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo que, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O resultado do delineamento estatístico realizado para o sistema em batelada, indicou que a capacidade de adsorção do corante pelo RGC foi favorecida quando se utilizou os maiores valores de temperatura e os menores valores de pH e diâmetro médio de partícula (DMP) estudados. A isoterma de adsorção foi obtida sob condições capazes de maximizar o resultado de capacidade de adsorção, e seus dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou os dados da isoterma, alcançando uma capacidade máxima de adsorção de 83,42 mg g⁻¹. Considerando a adsorção em leito fixo, o planejamento estatístico utilizado mostrou que, menores vazões, associadas a maiores temperaturas e massas de adsorvente, resultam em um melhor desempenho da coluna de adsorção. Os dados de equilíbrio para o leito fixo foram encontrados e apresentaram um bom ajuste tanto para o modelo de Langmuir, quanto para o modelo de Freundlich, podendo sugerir a coexistência da adsorção química e física. De um modo geral, o RGC apresentou bons resultados para a adsorção do corante RA5G, sendo assim, uma alternativa para a remoção deste corante.

Palavras-chave: adsorção, biossorventes, resíduo de grãos de cervejaria, corante reativo azul 5G, efluente têxtil, planejamento estatístico.

ABSTRACT

The textile sector is a major consumer of freshwater and its growing development results in the generation of large quantities of potentially toxic waste in watercourses, representing a serious threat to man and the environment. Biological treatment does not always present an effective solution for this type of effluent, leading to the need to use alternative treatment processes. Adsorption is an option that stands out due to its high efficiency and versatility, provided that a viable adsorbent is used for industrial application. This work aimed to study the adsorption of Reactive Blue 5G dye (RB5G), in a batch and fixed-bed system, using brewer spent grains (BSG) as an adsorbent. The adsorbent was characterized by particle size analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and point of zero charge. A rotational central composite design (RCCD) was carried out in the study of batch adsorption and a complete factorial planning for the fixed bed, seeking to find conditions that could favor the dye adsorption process. The characterizations showed that BSG is a heterogeneous material, with an irregular surface and with the presence of pores, in addition to having functional groups on its surface that may be involved in the adsorption process. The adsorption kinetics was obtained, presenting an adsorption equilibrium time of approximately 24 h and a dye removal of 91.5%. Batch adsorption kinetics data were fitted to the pseudo-first-order and pseudo-second-order models, and the pseudo-second-order model was the one that best fitted the experimental data. The result of the statistical design performed for the batch system indicated that the dye adsorption capacity by the BSG was favored when the highest temperature values and lowest values of pH and mean particle diameter (MPD) were used. The adsorption isotherm was obtained under conditions capable of maximizing the result of adsorption capacity, and its data were adjusted to the Langmuir and Freundlich models. The Langmuir model was the one that best adjusted the isotherm data, reaching a maximum adsorption capacity of 83.42 mg g⁻¹. Considering fixed-bed adsorption, the statistical planning used showed that lower flow rates, associated with higher temperatures and adsorbent masses, resulted in a better performance of the adsorption column. The equilibrium data for the fixed bed were found and presented a good fit for both the Langmuir model and the Freundlich model, which may suggest the coexistence of chemical and physical adsorption. In general, the BSG showed good results for the adsorption of the dye RB5G, thus being an alternative for the removal of this dye.

KEYWORDS: adsorption, biosorbents, brewer spent grains, reactive blue 5G dye, textile effluent, statistical planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Principais grupos presentes na estrutura do corante RA5G.	8
Figura 2.2 - Processos de transporte na adsorção em adsorventes porosos.	12
Figura 2.3 - Tipos de isotermas de adsorção.	15
Figura 2.4 - Classificação das isotermas de adsorção.	16
Figura 2.5 - Curva de ruptura para leito fixo ($C/C_0 \times t$).	20
Figura 3.1 - Fluxograma geral das etapas realizadas na metodologia deste trabalho.	25
Figura 3.2 - Coluna de adsorção e equipamentos auxiliares.	31
Figura 4.1 - Amostra de RGC antes da distribuição granulométrica.	36
Figura 4.2 - Amostra de RGC nas seis faixas de malha descritas na Tabela 4.1.	36
Figura 4.3 - MEV do RGC (a,b) antes e (c) após a adsorção, com aproximação de 150 e 500 \times	37
Figura 4.4 - Dados experimentais para a determinação do pHPCZ do RGC.	38
Figura 4.5 - Análise termogravimétrica do RGC.	39
Figura 4.6 - FTIR do RGC antes e após a adsorção do corante RA5G.	40
Figura 4.7 - Dados cinéticos da adsorção do corante RA5G pelo RGC e ajuste dos dados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ($C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$, DMP = 1,35 mm, pH = 3, 30 °C, 100 rpm).	42
Figura 4.8 - Gráfico de Pareto para a resposta de capacidade de adsorção do corante RA5G pelo RGC.	46
Figura 4.9 - Superfície de resposta e curva de nível para a capacidade de adsorção em função de (a) temperatura e pH, (b) DMP e pH e (c) temperatura e DMP.	47
Figura 4.10 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do corante RA5G pelo RGC em batelada e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich.	50
Figura 4.11 - Curva de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q = 10 \text{ mL min}^{-1}$, $m = 4 \text{ g}$, $H_t = 4,5 \text{ cm}$ e $\text{pH} = 1,64$ e 3.	53
Figura 4.12 - Curva de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH} = 1,64$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 2 \text{ g}$, $H_t = 2,25 \text{ cm}$ e $Q = 2, 6$ e 10 mL min^{-1}	54
Figura 4.13 - Curva de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH} = 1,64$, $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $m = 4 \text{ g}$, $H_t = 4,5 \text{ cm}$ e $T = 30$ e $57 \text{ }^\circ\text{C}$	55
Figura 4.14 - Curva de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH} = 1,64$, $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 57 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 2$ e 4 g e $H_t = 2,25$ e $4,5 \text{ cm}$. ..	56

Figura 4.15 - Gráfico de Pareto para a resposta de tempo útil da coluna na adsorção do corante RA5G pelo RGC.....	60
Figura 4.16 - Curvas de nível para o tempo útil em função da (a) temperatura e massa, (b) temperatura e vazão e (c) massa e vazão.....	60
Figura 4.17 - Curvas de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: pH = 1,64, Q = 2 mL min ⁻¹ , T = 57 °C, m = 2 g e C ₀ = 20, 60, 100, 400 mg g ⁻¹	62
Figura 4.18 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do corante RA5G pelo RGC em leito fixo e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros da adsorção física e química.	10
Tabela 3.1 - Níveis das variáveis independentes utilizadas no DCCR.	29
Tabela 3.2 - Valores das variáveis independentes codificadas e não codificadas utilizadas na validação do modelo para os ensaios em batelada.	30
Tabela 3.3 - Variáveis independentes e seus níveis utilizados no planejamento experimental.	33
Tabela 3.4 - Valores das variáveis independentes codificadas e não codificadas utilizadas na validação do modelo para leito fixo.	33
Tabela 4.1 - Porcentagem de RGC retido em cada peneira e suas respectivas malhas.	35
Tabela 4.2 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RA5G pelo RGC.	43
Tabela 4.3 - Matriz do DCCR apresentando as variáveis independentes codificadas e não-codificadas e os resultados de capacidade de adsorção do corante RA5G.	44
Tabela 4.4 - Coeficiente de regressão e níveis de significância para o DCCR considerando a adsorção do corante RA5G pelo RGC em batelada.	45
Tabela 4.5 - Erro percentual entre as respostas de q_e experimentais e obtidas por meio do modelo.	49
Tabela 4.6 - Parâmetros para os modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção.	50
Tabela 4.7 – Condições experimentais e capacidade máxima de adsorção para o corante RA5G utilizando diferentes adsorventes.	51
Tabela 4.8 - Parâmetros de transferência de massa para a variação do valor do pH.	53
Tabela 4.9 - Parâmetros de transferência de massa para a variação da vazão de alimentação.	54
Tabela 4.10 - Parâmetros de transferência de massa para a variação da temperatura.	56
Tabela 4.11 - Parâmetros de transferência de massa para a variação da massa de adsorvente.	57
Tabela 4.12 - Matriz do planejamento experimental apresentando as variáveis independentes codificadas e não-codificadas e os resultados de tempo útil do leito ($\text{pH} = 1,64$ e $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$).	58

Tabela 4.13 - Coeficientes de regressão e níveis de significância para o planejamento fatorial completo, considerando a adsorção do corante RA5G pelo RGC em leito fixo.	59
Tabela 4.14 - Erro percentual entre as respostas de t_u experimentais e obtidas por meio do modelo.....	61
Tabela 4.15 - Capacidade de adsorção no equilíbrio para diferentes concentrações de alimentação, em coluna de leito fixo.	63
Tabela 4.16 - Parâmetros para os modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção em leito fixo.	64

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

DCCR – Delineamento composto central rotacional

DMP – Diâmetro médio de partícula

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

IUPAC – União Internacional de Química Pura Aplicada

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PCZ – Ponto de carga zero

RA5G – Reativo Azul 5G

RGC – Resíduo de grão de cervejaria

T – Temperatura

TG – Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH	Calor de adsorção
%R	Porcentagem de material retida na peneira (%)
C	Concentração de saída de coluna (mg L^{-1})
C_0	Concentração inicial do soluto (mg L^{-1})
C_b	Concentração da solução no ponto de ruptura (mg L^{-1})
C_e	Concentração de adsorvato na solução no equilíbrio
C_s	Concentração da solução no ponto de exaustão (mg L^{-1})
C_t	Concentração de soluto no tempo t (mg L^{-1})
H_t	Altura total do leito
H_u	Altura útil do leito
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_F	Constante do modelo de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]
k_L	Constante do modelo de Langmuir (L mg^{-1})
m	Massa de adsorvente utilizada (g)
M	Concentração real da solução (mol L^{-1})
M_r	Massa de adsorvente retida na peneira (g)
M_t	Massa total da amostra de adsorvente (g)
n	Constante que representa a intensidade de adsorção
Q	Vazão volumétrica de alimentação da coluna (mL min^{-1})
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})
$q_{e \text{ experimental}}$	Capacidade de adsorção no equilíbrio obtida experimentalmente (mg g^{-1})
$q_{e \text{ modelo}}$	Capacidade de adsorção no equilíbrio obtida por meio do modelo (mg g^{-1})

q_{\max}	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1})
R^2	Coefficiente de determinação
t	Tempo (min)
t_b	Ponto de ruptura (min)
t_s	Ponto de exaustão (min)
t_t	Tempo total da coluna (min)
t_u	Tempo útil da coluna (min)
U_i^{tb}	Capacidade de adsorção dinâmica (mg g^{-1})
V	Volume de solução de soluto (L)
ZTM	Zona de transferência de massa (cm)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1. Indústria Têxtil	4
2.1.1. Efluente Têxtil.....	5
2.2. Corantes Têxteis	6
2.2.1. Corante Reativo Azul 5G	7
2.3. Tratamento de Efluentes para Remoção de Corantes	8
2.4. Biossorventes e Remoção do Corante RA5G por Adsorção.....	22
2.5. Adsorção	9
2.5.1. Cinética de Adsorção.....	10
2.5.2. Equilíbrio e Isotermas de Adsorção	14
2.5.3. Adsorção em Leito Fixo	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Corante.....	26
3.2. Adsorvente	26
3.3. Caracterização do Adsorvente.....	26
3.3.1. Análise Granulométrica.....	26
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.3.3. Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	27
3.3.4. Análise Termogravimétrica	28
3.3.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	28
3.4. Ensaio em Batelada	28
3.4.1. Cinética de Adsorção.....	28
3.4.2. Estudo da Influência das Variáveis pH, Temperatura e DMP na Capacidade de Adsorção	29
3.4.3. Isotermas de Adsorção	30

3.5. Ensaio em Coluna de Leito Fixo.....	30
3.5.1. Módulo Experimental.....	30
3.5.2. Operação da Coluna de Leito Fixo.....	31
3.5.3. Efeito de Variáveis de Entrada no Desempenho do Leito Fixo.....	32
3.5.4. Isoterma de Adsorção em Leito Fixo.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Caracterização do Adsorvente.....	35
4.1.1. Análise Granulométrica.....	35
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.1.3. Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	38
4.1.4. Análise Termogravimétrica.....	39
4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.2. Ensaio em Batelada.....	42
4.2.1. Cinética de Adsorção.....	42
4.2.2. Estudo da Influência das Variáveis pH, DMP e Temperatura na Capacidade de Adsorção.....	44
4.2.3. Isoterma de Adsorção.....	50
4.3. Ensaio em Coluna de Leito Fixo.....	52
4.3.1. Influência do pH.....	52
4.3.2. Influência da Vazão de Alimentação.....	54
4.3.3. Influência da Temperatura.....	55
4.3.4. Influência da Massa de Adsorvente.....	56
4.3.5. Efeito de Variáveis de Entrada no Desempenho do Leito Fixo.....	57
4.3.6. Isoterma de Adsorção em Leito Fixo.....	61
5. CONCLUSÃO.....	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento tecnológico e científico das últimas décadas, 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. O impacto negativo de várias atividades antropogênicas, culminaram na crescente preocupação global da utilização sustentável de recursos energéticos e no desenvolvimento de técnicas de gerenciamento de resíduos (BALOGUN; SOTOUDEHNIKARANI; McDONALD, 2017). Os recursos hídricos são a base para a manutenção da vida em nosso planeta. Com o aumento da demanda geral por água, a quantidade de águas residuais e sua carga total de poluição estão aumentando, sendo que, mais de 80% das águas residuais do mundo - e mais de 95% em países menos desenvolvidos - são descartadas no meio ambiente sem tratamento adequado, podendo se infiltrar nos aquíferos, afetando a qualidade e a disponibilidade de água doce (WWAP, 2017).

A indústria têxtil possui uma composição complexa, sendo associada a problemas como grande consumo de água e geração de efluentes coloridos, devido à baixa fixação dos corantes nas fibras durante o processo de tingimento (MELO *et al.*, 2014; IQBAL e NISAR, 2015; HETHNAWI *et al.*, 2017). Esses efluentes podem possuir efeito tóxico e carcinogênico, além de acarretar mudança de cor de corpos d'água, redução da penetração da luz e consequente redução da fotossíntese, representando risco à saúde humana e a vida aquática (ALBADARIN e MANGWANDI, 2015; SADAF e BHATTI, 2015; IQBAL *et al.*, 2019).

Dentre uma ampla gama de corantes utilizados nas indústrias têxteis, os reativos se destacam por possuírem vantagens como cores brilhantes, estabilidade na cor, reatividade com as fibras e fácil aplicação. Esta classe de corantes é muito utilizada no tingimento de fibras celulósicas e representam cerca de 20 a 30% de todos os corantes utilizados (ALMEIDA *et al.*, 2004). O corante Reativo Azul 5G (RA5G) pertence à classe dos corantes reativos e é conhecido devido a sua grande utilização no tingimento de algodão e jeans. Este corante apresenta caráter aniônico e alta solubilidade em água, acarretando coloração nos efluentes das indústrias que o utilizam (LAMBRECHT *et al.*, 2015; MAEDA *et al.*, 2019).

No contexto de um crescente mercado têxtil global, existe um aumento na demanda dos consumidores por produtos ecologicamente corretos. Porém, o processamento ecológico para o setor têxtil tem que atender aos requisitos econômicos, para alcançar o melhor equilíbrio industrial e dar oportunidades para um desenvolvimento sustentável (OZTURK *et al.*, 2015).

Geralmente, são utilizados processos físicos, químicos e biológicos para tratar os efluentes de indústrias têxteis. Diferentes tipos de processos como oxidação química, fotocatalise, filtração por membrana, eletrofloculação, ultrassom, eletrooxidação, ozonização e adsorção são utilizados para remoção de corantes deste tipo de efluente (VILVANATHAN e SHANTHAKUMAR, 2015 ; WANG; ZHANGA; YAO, 2015; BABU e MURTHY, 2017). Alguns desses processos de remoção são eficazes, porém, muitos exigem o uso de matéria-prima, produtos químicos e equipamentos caros, aumentando o custo do tratamento (BILAL *et al.*, 2016; CHANZU *et al.*, 2019).

O processo de adsorção se encaixa como uma boa opção, visto que é uma técnica eficaz e de fácil aplicação, removendo desde baixas a altas concentrações de corante (BHATTI; SADAF; ALEEM, 2015; BLANCO *et al.*, 2017). No entanto, o custo do adsorvente pode comprometer a viabilidade deste processo, logo, ao invés de aplicar adsorventes convencionais como o carvão ativado e as zeólitas, torna-se interessante o uso de materiais menos dispendiosos, como os biossorventes. Os biossorventes são reconhecidos por ser um recurso que necessita de pouco ou nenhum processamento, por ser abundante como subproduto em vários processos agroindustriais, ser renovável, sustentável e viável economicamente (KALLEL *et al.*, 2016; BALOGUN; SOTOUDEHNIKARANI; McDONALD, 2017). Na literatura, alguns trabalhos estudam a remoção de diferentes tipos de corantes de efluentes, utilizando carvão ativado (ABOUA *et al.*, 2015; ZBAIR *et al.*, 2018) e também utilizando resíduos agroindustriais como adsorvente (WIERZBA e KLOS, 2019; WAKKEL; KHIARI; ZAGROUBA, 2019).

A indústria cervejeira gera uma grande quantidade de biomassa, incluindo o resíduo de grão de cervejaria (RGC), que representa cerca de 85% dos subprodutos gerados. Estima-se uma produção mundial desta biomassa de aproximadamente $3,08 \times 10^7$ toneladas por ano (MUSSATTO, 2014). Atualmente, o RGC é destinado principalmente para a nutrição animal de gado leiteiro. Porém, o crescimento do setor cervejeiro tem aumentando a geração deste subproduto e em alguns países, a criação de gado não é comum, tornando este tipo de resíduo problemático (ALIYU e BALA, 2011; WIERZBA *et al.*, 2019). Neste contexto, o estudo do RGC como adsorvente para remoção de corantes têxteis de efluentes pode ser uma alternativa interessante, visto que poderia atribuir um valor tecnológico e sustentável para este material.

A adsorção pode ser afetada por vários parâmetros experimentais e pela interação entre eles. A avaliação da influência dessas variáveis, pode otimizar o resultado obtido no processo, tornando interessante o uso de planejamentos estatísticos, gerando modelos capazes de prever

os resultados dentro das faixas estudadas, auxiliando futuras pesquisas e possíveis aplicações (GOMES; PICCIN; GUTTERRES, 2016; KHAN *et al.*, 2019).

Tendo em vista o que foi dito, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a capacidade de adsorção do corante RA5G, em condições de batelada e leito fixo, utilizando o RGC como material adsorvente. Para tanto, foram determinados os objetivos específicos citados a seguir:

- Realizar a caracterização do adsorvente;
- Para os ensaios em batelada:
 - Obter dados experimentais de cinética de adsorção, bem como o ajuste dos dados cinéticos utilizando modelos matemáticos disponíveis na literatura;
 - Avaliar qual a melhor condição do processo de adsorção, utilizando um delineamento composto central rotacional;
 - Encontrar dados experimentais de equilíbrio de adsorção e o modelo de isoterma que forneça o melhor ajuste a estes dados.
- Para os ensaios em leito fixo:
 - Analisar a influência de diferentes variáveis de entrada no desempenho do leito fixo;
 - Encontrar a melhor condição operacional do leito fixo por meio de um planejamento fatorial completo;
 - Obter a isoterma de adsorção em leito fixo e o ajuste de seus dados experimentais a modelos descritos na literatura.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Indústria Têxtil

A indústria têxtil é conhecida por produzir fios e tecidos principalmente para área de vestuário. No entanto, é possível encontrar a aplicação de produtos têxteis em diversos campos de produção. Pereira (2005) mostrou que produtos têxteis, além de serem usados na área de moda, cama, mesa e banho, são usados em segmentos como agrobusiness, aquicultura, automobilística, calçados, coberturas, construção civil, saúde, esportes, embalagens, dentre outros. Isso mostra a importância desse tipo de indústria e como ela está presente em diferentes aspectos no cotidiano das pessoas.

O crescimento mundial desse tipo de indústria se deu na Grã-Bretanha, onde as tecnologias de fiação e tecelagem foram desenvolvidas. Apesar de a indústria têxtil ter origem no Reino Unido, no século XIX ela alcançou a Europa e a América do Norte, seguindo o processo de modernização nestas regiões. A alta produção de lã, algodão e seda em todo o mundo, fez com que esse segmento se espalhasse, aumentando o seu desenvolvimento nos últimos anos (SIVARAM; GOPAL; BARLK, 2019).

Segundo Sivaram, Gopal e Barlk (2019), o mercado global da indústria têxtil deverá atingir um valor de US \$ 842,6 bilhões em 2020, um aumento de 26,2 % comparado ao ano de 2015. A taxa de crescimento anual do mercado entre os anos de 2015 e 2020 está prevista em 4,8 %. Isso indica um crescimento acentuado deste tipo de indústria e um alto consumo dos produtos desse segmento.

O processo de produção têxtil é caracterizado pelo grande consumo de água, produzindo alto volume de efluentes com concentrações variadas de inúmeros contaminantes. O tipo de preparação e de tingimento utilizados, definem as características do efluente (KUNZ *et al.*, 2002).

A água é usada em todas as etapas de fabricação na indústria têxtil, cerca de 200 litros são utilizados para produzir 1 kg de matéria têxtil. Estima-se que para processar uma quantidade de 12 a 20 toneladas de produto em um dia, são produzidas cerca de 1000 a 3000 m³ de águas residuais (GHALY *et al.*, 2014). Assim, o consumo excessivo de água e a alta quantidade de resíduos gerados, são considerados os principais problemas nessas indústrias.

2.1.1. Efluente Têxtil

A indústria têxtil é listada como uma das principais consumidoras de água doce no ramo industrial. O processo de tingimento, responsável por adicionar cor às fibras, desempenha o papel mais importante em termos de alto valor agregado e complexidade técnica e, ao mesmo tempo, gera enormes taxas de consumo de energia, produtos químicos e água. São necessários grandes volumes de água, não só no banho de tingimento, mas também durante o enxágue (SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; OZTURK *et al.*, 2015). As várias etapas do processamento têxtil envolvem uma ampla gama de máquinas, processos, produtos químicos e corantes, sendo este último a principal fonte de poluição da água nesse tipo de indústria (STAROVOITOVA e ODIDO, 2014).

Estima-se que, de 10% a 15% do total de corantes utilizados durante a fabricação de produtos têxteis, são liberados no ambiente em todo o mundo, anualmente (RASHEED; KAVITHA; HAVAVADANA, 2014). A descarga direta desse contaminante nos corpos hídricos, como lagosh, rios, etc., polui a água afetando a fauna e a flora (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012). Isso ocorre devido à redução da penetração de luz, afetando severamente a atividade fotossintética das plantas, causando deficiência de oxigênio, impactos na vida aquática e limitando os usos benéficos a jusante, como recreação, água potável e irrigação (HOLKAR *et al.*, 2016; SAHU e SINGH, 2019).

As várias correntes provenientes dos diferentes processos têxteis são misturadas para produzir um efluente final cujas características são o resultado de uma combinação complexa de fatores como o tipo de fibras processadas, as técnicas aplicadas e os tipos de produtos químicos e auxiliares usados (SIVARAM; GOPAL; BARLK, 2019). O efluente se torna tóxico devido a presença de vários componentes químicos como enxofre, nitratos, ácido acético, sabões, compostos de cromo e metais pesados, além dos corantes (PAUL; CHAVAN; KHAMBE, 2012). Os produtos químicos evaporam no ar, podendo ser absorvidos pela pele e aparecer como reações alérgicas, causando danos à vida humana (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Em particular, a liberação de efluentes coloridos no ambiente é indesejável, não apenas por causa de sua cor, mas também porque muitos corantes de águas residuais e seus produtos de decomposição são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, causando sério risco à saúde humana e ao meio ambiente, se não forem adequadamente tratados antes de seu descarte (WEISBURGER, 2002; SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Nos últimos anos, a demanda por produtos sustentáveis vem aumentando consideravelmente. Um produto sustentável é aquele que é fabricado levando em conta elementos sociais, como os direitos humanos de todos os envolvidos na fabricação e comércio justo, além de possuir menores impactos ambientais possíveis (por exemplo, utilização mais eficiente dos recursos, como água e energia, descontaminação dos efluentes, etc.) e recuperação de matérias-primas (por exemplo, pela reciclagem de água, uso para geração de energia ou troca de calor) (OZTURK *et al.*, 2015). Isso enfatiza ainda mais a necessidade das indústrias têxteis se preocuparem com o tratamento e destinação do seus efluentes industriais.

2.2. Corantes Têxteis

Os corantes são moléculas orgânicas insaturadas, utilizadas para conferir ou alterar a cor de um material, do qual ele se torna parte integrante. Para que isso aconteça de forma efetiva, deve haver afinidade entre essas moléculas e as fibras nas quais elas serão aplicadas. Os corantes são ligados fisicamente à fibra por uma ou mais forças físicas, incluindo ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou iônicas e, em certos casos, quimicamente ligados por ligações covalentes (NEEDLES, 1986; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Os corantes têxteis em sua maioria são compostos aromáticos de elevada massa molar, muitas vezes carcinogênicos e mutagênicos (MENEZES, 2010). As moléculas de corante são compostas por dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis pela produção da cor, e os auxocromos, que podem não apenas suplementar o cromóforo intensificando a cor, mas também tornar a molécula solúvel em água e dar maior afinidade com as fibras. Os corantes exibem considerável diversidade estrutural e são classificados de várias maneiras (GUPTA e SUHAS, 2009; CHRISTIE, 2015).

Para se classificar um corante pode-se basear em diferentes características como sua estrutura química, a base e o método de aplicação, cor, uso pretendido, nome comercial e constituição geral (NEEDLES, 1986; HUNGER, 2003; CHRISTIE, 2015). Destes métodos de classificação, a constituição química e as bases de aplicação são as mais utilizadas. A constituição química indica os principais cromóforos presentes no corante, mas não indica mais do que seus aspectos estruturais (NEEDLES, 1986). Segundo Salem (2010), a classificação pela estrutura química deve-se ao grupo químico principal como por exemplo: nitrofenol, nitrosfenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina, triazina, etc.

Os corantes podem também ser classificados com base na sua solubilidade: corantes solúveis que incluem corantes ácidos, mordentes, pré-metalizados, diretos, básicos e reativos; e corantes insolúveis incluindo azoicos, de enxofre, à cuba e corantes dispersivos (GUARATINI e ZANONI, 2000). Além disso, uma das principais unidades de ligação azo ou antraquinona também podem caracterizar quimicamente os corantes. Vale a pena notar que os azo corantes são os mais utilizados e respondem por 65 a 70% do total de corantes produzidos (HUNGER, 2003; GUPTA e SUHAS, 2009).

2.2.1. Corante Reativo Azul 5G

Os corantes reativos são compostos coloridos que apresentam alta solubilidade em água e possuem um ou dois grupos capazes de formar ligações covalentes com um determinado substrato. A molécula deste tipo de corante possui na sua estrutura, um sistema cromofórico responsável pelo fenômeno da cor, um grupo sulfonato que confere a sua solubilidade e seu caráter aniônico, e um grupo reativo que reage quimicamente com as fibras de celulose (KIMURA *et al.*, 1999; CHRISTIE, 2015).

Estes corantes são capazes de fornecer uma resistência à lavagem superior à dos corantes diretos, possuem uma gama mais ampla de cores brilhantes do que aquelas disponíveis pelos corantes de cubas e azoicos, além de oferecerem a possibilidade de aplicação contínua e em lotes (CHRISTIE, 2015). No Brasil, 40% dos corantes utilizados para tingimentos em celulose são de caráter reativo, possuindo também grande aproveitamento em seguimentos de lã e algodão. No entanto, essa classe de corantes apresenta algumas desvantagens como a sua alta solubilidade em água, alta resistência à degradação natural e o seu caráter carcinogênico e mutagênico (BABU *et al.*, 2007; SALEM, 2010; KHATRI *et al.*, 2015).

Após serem aplicados à fibra têxtil, estes corantes são induzidos a reagirem quimicamente para formar uma ligação covalente com fibra. Esta ligação covalente é formada entre um átomo de carbono da molécula de corante e um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre de um grupo hidroxilo, amino ou tiol do polímero que constitui a fibra. Devido à resistência da ligação covalente, os corantes reativos, uma vez aplicados ao material têxtil, resistem à remoção e, como consequência, apresentam propriedades de resistência à lavagem excelentes (CHRISTIE, 2015). Esse tipo de ligação é responsável por proporcionar maior estabilidade na cor do tecido tingido, se comparado a outros tipos de corante nos quais o processo de coloração se dá por meio de ligações de maior intensidade (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O corante Reativo Azul 5G (RA5G) é um dos principais corantes utilizados pelas lavanderias industriais e pertence à classe de corantes reativos Bi-Funcionais (BF), a qual é composta por um sistema de cromóforos ligados a dois sistemas reativos, o grupamento vinil sulfona e o grupamento clorotriazina. Essa classe de corantes é uma das que apresentam maior reprodutibilidade para o processo de esgotamento e proporciona uma alta economia. Essa vantagem existe devido a dupla possibilidade de reação, aliada a escolha correta do sistema cromóforo e dos grupos solubilizantes incorporados (TEXPAL, 2019).

Este corante apresenta caráter aniônico, aspecto azul esverdeado, possui solubilidade acima de 100 g L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH em solução aquosa entre 6 e 8 e massa molar de 815 g mol^{-1} (SCHEUFELE, 2014). Sua solubilidade elevada, desencadeia a geração de efluentes com alta coloração, podendo causar alterações e gerar toxicidade no ecossistema (KUNZ *et al.*, 2002).

Os principais grupos presentes na estrutura do corante RA5G estão ilustrados na Figura 2.1.

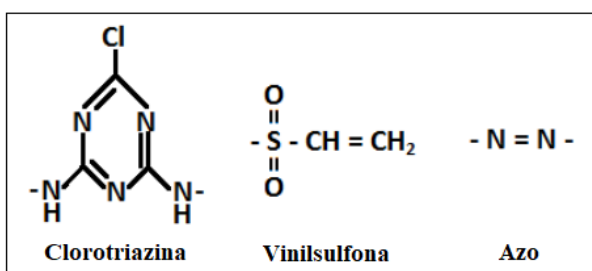


Figura 2.1 - Principais grupos presentes na estrutura do corante RA5G.

2.3. Tratamento de Efluentes para Remoção de Corantes

No passado, o uso de corantes em indústrias não tinha consideração importante em relação ao seu impacto ambiental e a composição química de quase metade dos corantes utilizados era tratada como desconhecida. Nos últimos anos, tornaram-se disponíveis informações sobre as consequências ambientais do descarte de corantes no meio ambiente, surgindo, então, medidas para tratar os corantes presentes nas águas residuais (GUPTA e SUHAS, 2009).

Atualmente, o tratamento de efluentes têxteis envolve três processos: primário - constituído por etapas como equalização e neutralização, secundário - geralmente envolvendo microrganismos (tratamento biológico) e terciário - tratamento físico-químico como adsorção, troca iônica, decapagem, eletrodialise, osmose reversa, separações por membrana e processos de oxidação, utilizados para remover os contaminantes nas águas residuais finais. Os

tratamentos terciários são geralmente mais caros que o tratamento biológico, porém, são usados para a remoção de poluentes que o tratamento biológico não é capaz de remover (GUPTA e SUHAS, 2009; GHALY *et al.*, 2014).

Existem várias técnicas para a remoção de corantes de águas residuais. De acordo com Crini (2006), nenhum método é único e capaz de obter tratamento adequado, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Muitas vezes, com o objetivo de obter-se um efluente de qualidade, é usada uma combinação de diferentes processos de tratamento.

O processo de adsorção é considerado eficiente e promissor, e vem se destacando como um excelente método para a remoção de corantes de efluentes têxteis (ABIDI *et al.*, 2015). A adsorção ocorre por meio da interação dos contaminantes com um material adsorvente. Este processo possui vantagens como baixo custo, fácil utilização e maior rentabilidade e eficiência do ponto de vista ambiental em comparação com os tratamentos convencionais (TANYILDIZI, 2011).

A adsorção é um método amplamente utilizado, principalmente na etapa terciária e muitas vezes combinada com o tratamento biológico. Uma alternativa para aumentar a viabilidade deste tipo de tratamento e torná-lo com um viés sustentável, é o uso de resíduos agroindustriais como material adsorvente (ROBINSON *et al.*, 2001). O sistema de adsorção, se projetado corretamente, é capaz de produzir um efluente tratado de alta qualidade (CRINI, 2006).

2.4. Adsorção

A adsorção é descrita como um processo de separação, no qual determinados componentes de um fluido (líquido ou gasoso), denominados como adsorvato, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. O desempenho desse tipo de processo é dependente do equilíbrio fluido-sólido e da taxa de massa transferida. Devido ao fato de que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do adsorvente, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorecida será a adsorção (McCABE *et al.*, 1993).

As aplicações mais relevantes da adsorção dependem da seletividade do adsorvente, ou seja, da diferença de afinidade da sua superfície por componentes distintos. Esta seletividade resulta em uma das vantagens da adsorção, que é oferecer um método direto de purificação, isto é, a capacidade de remover componentes não desejáveis de uma mistura fluida. O adsorvato

(contaminante) não se dissolve, permanecendo na superfície ou nos poros do sólido adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

O processo de adsorção pode ocorrer por meio de duas formas diferentes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido: a adsorção física (fisissorção), quando envolve interações relativamente fracas, por meio de uma diferença de energia ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals e a adsorção química (quimissorção), quando ocorre uma interação de natureza química, envolvendo uma troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. No entanto, em certas ocasiões, os dois tipos de interação podem ocorrer simultaneamente (RUTHVEN, 1984).

Os principais parâmetros que diferenciam esses dois tipos de adsorção estão descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Parâmetros da adsorção física e química.

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção química
Calor de adsorção (ΔH)	Baixo, < 1 ou 5 vezes o calor latente de vaporização	Alto, > 1 ou 5 vezes o calor latente de vaporização
Temperatura	Significante apenas em temperaturas baixas	Ocorre em ampla faixa de temperatura
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, porém, pode ocorrer a polarização do adsorvato	Transferência de elétrons e formação de ligações químicas
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Fase adsorvida	Monocamada ou multicamada	Apenas monocamada

Fonte: Ruthven (1984) adaptado.

2.4.1. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é representada pela taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em função do tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes em uma solução para o interior da partícula do adsorvente (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Sua determinação é de fundamental importância, pois com ela é possível prever o tempo

necessário para que o processo entre em equilíbrio (saturação do adsorvente) e a velocidade em que ocorre a adsorção.

A remoção de um contaminante de um efluente, como um corante por exemplo, pode ser feita por meio dos mecanismos de adsorção, sendo influenciada por diferentes fatores, como o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato, a área superficial e o tamanho dos poros do adsorvente, o tamanho de partícula, a temperatura em que o processo é realizado, o pH do meio (solução do adsorvato) e o tempo de contato entre as fases. O estudo da cinética de adsorção é de extrema importância para que esses fatores sejam determinados, descobrindo assim, se é viável a utilização do adsorvente em questão (McCABE *et al.*, 1993).

O sistema de fixação do adsorvato à superfície do adsorvente pode ser decomposto em etapas elementares sucessivas, onde cada uma destas pode controlar o fenômeno global dentro das condições dadas. Ocorrem 4 etapas sucessivas na transferência de massa das moléculas da fase fluida para o interior da partícula de um adsorvente poroso. Tais etapas estão ilustradas na Figura 2.2 e são descritas a seguir (WEBER e SMITH, 1986;):

- 1) Transporte no seio da solução: movimento das moléculas do adsorvato do seio da solução até a camada-limite hidrodinâmica que cobre a superfície externa da partícula de adsorvente;
- 2) Transporte por difusão através da camada limite: nesta etapa ocorre o transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente, conhecida como difusão externa;
- 3) Difusão nos poros: nesta fase o adsorvato pode fazer um transporte difusivo através do líquido contido nos poros internos do adsorvente (3a) ou esta difusão pode ocorrer ao longo da superfície da parede do poro (3b), esta etapa é definida como difusão intrapartícula;
- 4) Adsorção: ocorre a adsorção ou fixação da partícula de adsorvato em um sítio disponível na superfície do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, como por exemplo: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação ou uma combinação destes.

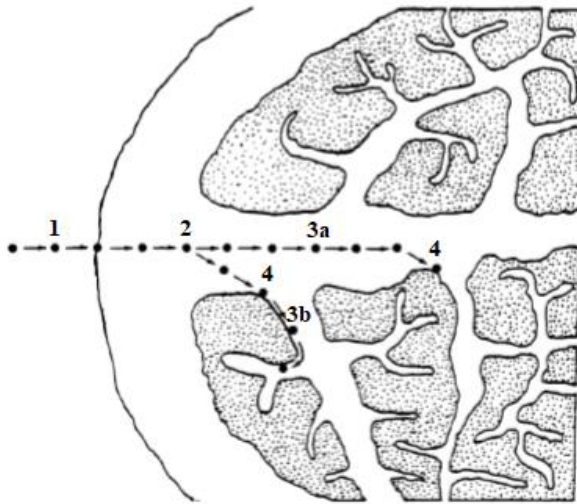


Figura 2.2 - Processos de transporte na adsorção em adsorventes porosos (WEBER e SMITH, 1986 adaptado).

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade relativa dessas quatro principais etapas (BAUP *et al.*, 2000). Todas elas compõem um conjunto de resistências sucessivas à transferência de massa do adsorvato na solução até o adsorvente. Normalmente, a primeira e a última etapa são mais rápidas. Assim, os processos difusivos são as etapas limitantes do processo de adsorção (WEBER e SMITH, 1986).

Para obter dados experimentais de adsorção, a Equação 1 é utilizada com o objetivo de encontrar a massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente utilizada. Este dado é definido como capacidade de adsorção (DABROWSKI, 2001).

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

Em que:

- q_t Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1})
- C_0 Concentração inicial do soluto (mg L^{-1})
- C_t Concentração de soluto no tempo t (mg L^{-1})
- V Volume de solução de soluto (L)
- m Massa de adsorvente utilizada (g)

O estudo cinético é muito relevante pois fornece informações importantes a respeito do processo de adsorção e seus mecanismos, além de controlar a eficiência deste processo. A

literatura apresenta diversos modelos nos quais se podem ajustar os dados do processo de adsorção em função do tempo, os quais avaliam o mecanismo ou etapa limitante do processo adsorvivo. Entre os principais e mais usados têm-se o modelo de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem.

2.4.1.1. Modelo Cinético de Pseudo-primeira Ordem

O modelo proposto por Lagergren em 1898, assume que a velocidade de remoção do adsorvato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. Este modelo foi o primeiro a ser desenvolvido em um processo de sorção de um sistema líquido-sólido, utilizado para entender e descrever o mecanismo de difusão dos adsorvatos em fase líquida até a superfície do adsorvente (AZIZIAN, 2004). A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudo-primeira ordem, representada pela Equação 2 (HO, 2004).

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

Em que:

q_e Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

k_1 Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

Integrando a Equação 2 com as condições iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$ (t em minutos), obtêm-se a Equação 3, com a qual é possível encontrar os valores de q_e e k_1 .

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

2.4.1.2. Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Este modelo baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato entre o sólido e o fluido (HO e McKAY, 1999).

O modelo não linear de pseudo-segunda ordem, é representado pela Equação 4 (HO e McKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

O parâmetro k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem, em $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$. Integrando a Equação 4 nas mesmas condições da Equação 3, obtêm-se a Equação 5.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

2.4.2. Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

Em um processo de separação por adsorção, o equilíbrio é normalmente essencial para obtenção de informações relevantes sobre o projeto. Quando uma determinada quantidade de um sólido adsorvente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu um estado de equilíbrio e então, a capacidade de adsorção do adsorvente é determinada (McCABE *et al.*, 1993). O estudo do equilíbrio é extremamente importante para dizer se o processo adsorvativo é eficiente na remoção de contaminantes de uma fase fluida. Os dados de equilíbrio obtidos neste estudo, podem ser associados com as isotermas de adsorção (GILES *et al.*, 1974).

Uma isoterma de adsorção, expressa a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração de adsorvato nas partículas de adsorvente, a uma determinada temperatura. Para gases, a concentração normalmente é dada em percentagem molar ou em pressão parcial. Já para líquidos, a concentração é expressa em unidade de massa, como parte por milhão (ppm) ou miligramas por litro ($mg\ L^{-1}$) (McCABE *et al.*, 1993). As isotermas de adsorção fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, a capacidade do adsorvente e a quantidade necessária para remover uma unidade de massa do contaminante, sob as condições do sistema. Assim, o processo de adsorção pode ser avaliado de maneira quantitativa por meio das isotermas, fornecendo informações sobre a viabilidade de purificação do meio (RUTHVEN, 1984).

Algumas das formas mais comuns de isothermas estão ilustradas na Figura 2.3, em que a concentração de adsorvato na solução no equilíbrio C_e é dada em mg L^{-1} e a capacidade de adsorção no equilíbrio q_e é dada em mg g^{-1} .

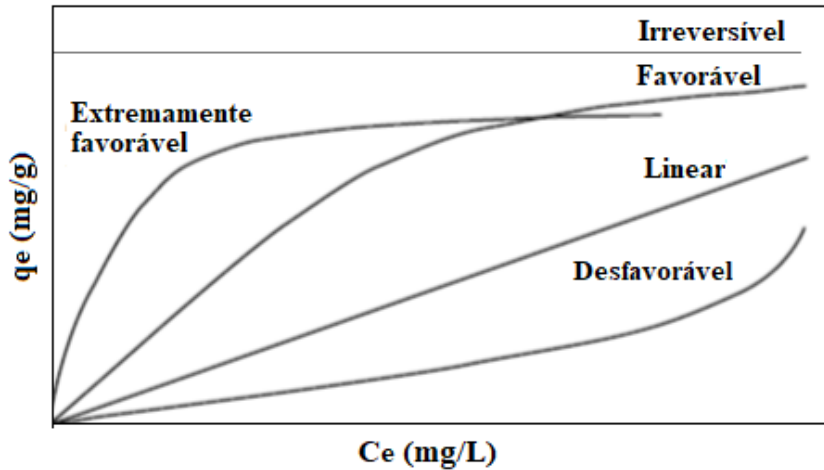


Figura 2.3 - Tipos de isothermas de adsorção (McCabe *et al.*, 1993 adaptado).

Para encontrar os valores de q_e , utiliza-se a Equação 6:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (6)$$

Observa-se, na Figura 2.3, que as isothermas convexas são favoráveis, pois mostram que grande quantidade de soluto pode ser adsorvida em soluções de baixa concentração. Já as isothermas côncavas são desfavoráveis, porque mesmo soluções com altas concentrações, resultam em baixa adsorção do soluto. Na linear, a quantidade adsorvida é diretamente proporcional a concentração inicial da solução. As isothermas irreversíveis são o caso limite, elas indicam que a quantidade adsorvida é constante, independentemente da concentração inicial da solução (McCABE *et al.*, 1993).

A porosidade do sólido exerce influência sobre o formato das isothermas de equilíbrio, as quais foram classificadas para a adsorção física em sistemas gás-sólido. A maioria dessas isothermas resulta da adsorção física de N_2 e mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão relativa (P/P_0) do gás, ou seja, a relação entre a pressão do gás considerado (P) e sua pressão de saturação (P_0) (GREGG e SING, 1982; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Nas recomendações da IUPAC de 1985, as isotermas de fisissorção foram agrupadas em seis tipos. No entanto, ao longo dos últimos 30 anos, vários novos tipos característicos de isotermas foram identificados e mostraram estar intimamente relacionados com estruturas de poros particulares (THOMMES *et al.*, 2015).

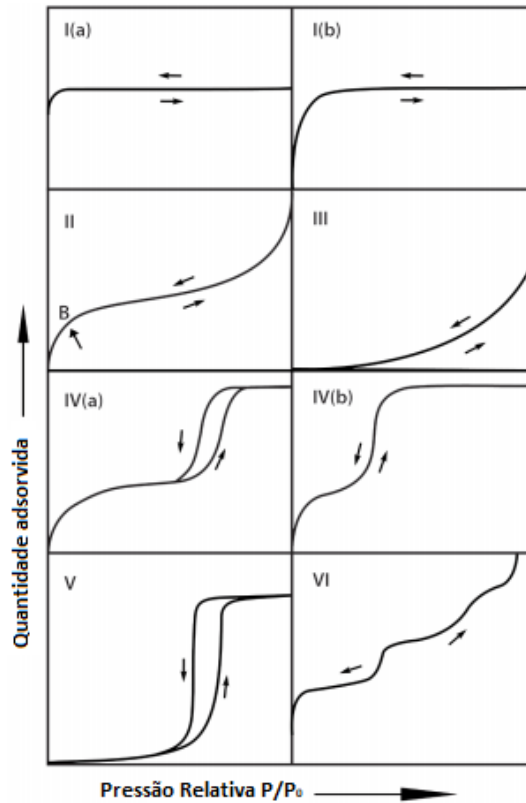


Figura 2.4 - Classificação das isotermas de adsorção (THOMMES *et al.*, 2015 adaptado).

De acordo com Thommes *et al.* (2015) temos que:

- As isotermas do Tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Neste tipo de isoterma, a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor limite. A adsorção é governada pelo volume de microporos acessível, e não pela área de superfície interna. As isotermas do Tipo I(a) são dadas por materiais microporosos com microporos estreitos (de largura < 1 nm). Já as isotermas do Tipo I(b) são encontradas em materiais com distribuição do tamanho dos poros em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ($< 2,5$ nm);
- As isotermas do Tipo II são dadas por adsorventes não porosos ou macroporosos. A forma é o resultado da adsorção em monocamada e multicamada. Se a curvatura no

ponto B for acentuada geralmente corresponde à conclusão da cobertura da monocamada. Uma curvatura mais gradual (isto é, um ponto B menos acentuado) é uma indicação de uma quantidade significativa de sobreposição de cobertura na monocamada e o início da adsorção em multicamadas. A quantidade adsorvida geralmente parece aumentar sem limite quando P/P_0 tende a 1;

- Na isoterma do Tipo III, não existe o ponto B e, portanto, nenhuma formação de monocamada. As interações entre adsorvente e adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Ao contrário da isoterma do Tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita quando P/P_0 tende a 1;
- As isotermas do Tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. A adsorção monocamada - multicamada inicial nas paredes dos mesoporos, ocorre da mesma forma que em uma isoterma do Tipo II, e é seguida por um fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos poros com o adsorvato. No caso de uma isoterma do Tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica. Com adsorventes com mesoporos de menor largura, são observadas isotermas do tipo IV(b) completamente reversíveis. Em princípio, as isotermas do tipo IV(b) são dadas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica;
- Em baixos valores de P/P_0 , as isotermas do Tipo V são muito semelhantes às do Tipo III e isso pode ser atribuído as interações adsorvente-adsorvato relativamente fracas. Nos maiores valores de P/P_0 , a quantidade adsorvida chega a um valor finito, no qual ocorre o preenchimento dos poros pelo adsorvato;
- A isoterma do Tipo VI representa uma adsorção camada por camada em uma superfície não porosa e altamente uniforme. A altura do degrau representa a capacidade de cada camada adsorvida, enquanto a nitidez do degrau depende do sistema e da temperatura.

A histerese nas isotermas de adsorção física decorre dos diferentes caminhos percorridos entre os processos de adsorção e dessorção, ou seja, não há reversibilidade. Este fenômeno está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, na qual a quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos poros com o adsorvato (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida com a concentração do adsorvato na fase fluida. Vários modelos de isotermas de adsorção podem ser utilizados para ajustar os dados das isotermas e obter parâmetros importantes sobre o adsorvente, como interação com adsorvato e capacidade de adsorção (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Dentre os modelos mais utilizados têm-se os modelos de Langmuir e de Freundlich que serão descritos a seguir.

2.4.2.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é considerada como o modelo mais simples das isotermas de adsorção (ROMERO-GONZÁLEZ; PERALTA-VIDEA; RODRÍGUEZ, 2005). Esta isoterma representa bem as isotermas do Tipo I e é caracterizada por representar uma quantidade limite na adsorção, assumindo a formação de uma monocamada, sendo amplamente utilizada no estudo da adsorção em superfícies homogêneas (RUTHVEN, 1984).

O modelo de Langmuir se constitui em um modelo teórico fundamentado nas seguintes hipóteses (LANGMUIR, 1918):

- i. As moléculas são adsorvidas em pontos fixos, denominados sítios ativos;
- ii. Cada sítio adsorve apenas uma molécula, ou seja, a adsorção ocorre apenas em monocamada;
- iii. Todos os sítios são equivalentes energeticamente;
- iv. Não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A Equação 7, a seguir, representa a Isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Em que:

q_{\max} Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

k_L Constante do modelo de Langmuir (L mg^{-1})

2.4.2.2. Isoterma de Freundlich

Freundlich, propôs uma isoterma de adsorção empírica capaz de representar uma adsorção em multicamada, como também uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas.

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção e seu modelo é apresentado na Equação 8 (LI *et al.*, 2005).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Em que k_F , dado em $[(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$, representa a constante do modelo de Freundlich e n a intensidade do processo de adsorção. O expoente n é capaz de indicar se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo que valores no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

2.4.3. Adsorção em Leito Fixo

A adsorção em leito fixo é um processo vantajoso devido à simplicidade operacional, a capacidade de tratar grandes volumes de efluente de forma contínua e acomodar variações na concentração de adsorvato alimentada, ao pequeno espaço necessário e aos altos teores de remoção (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009). A força motriz (diferença de concentração), mantida durante o todo o processo, favorece a transferência de massa nas colunas de leito fixo, aumentando a eficiência de remoção de contaminantes (BORBA *et al.*, 2008). Ademais, este tipo de operação possui uma vantagem econômica devido a possibilidade de melhor aproveitamento do adsorvente por meio de ciclos de adsorção-dessorção (MARIN *et al.*, 2014).

O processo de adsorção em leito fixo convencional, é composto por uma coluna na qual são adicionadas partículas sólidas de um material adsorvente. O fluido a ser tratado é bombeado de forma ascendente ou descendente, entrando em contato com o adsorvente, que será capaz de remover um ou mais contaminantes presentes nesse fluido. Geralmente, a coluna é operada em baixas vazões e em seu interior, as partículas sólidas permanecem imóveis, caracterizando o leito como um leito fixo (GEANKOPLIS, 1993).

A adsorção de componentes presentes em misturas fluidas por meio de colunas de leito fixo contendo materiais adsorventes porosos, é uma das inúmeras aplicações conhecidas na área de engenharia química (KACZMARSKI *et al.*, 1997). Quando o efluente líquido percola através da coluna, as concentrações do contaminante na fase fluida variam com o tempo e com a posição no interior do leito, ocorrendo uma purificação progressiva deste efluente. Espera-se que, no início da operação, a concentração de saída da coluna seja praticamente zero (McCABE *et al.*, 1993).

A viabilização do processo de adsorção em leito fixo depende consideravelmente da sua fluidodinâmica. Diferentes fatores exercem grande impacto na queda de pressão do leito, nos parâmetros de transferência de massa e no seu bom funcionamento, como as dimensões do próprio leito, a velocidade do fluido e o tamanho das partículas adsorventes (RUTHVEN, 1984).

2.4.3.1. Curva de Ruptura

O desempenho de uma coluna de leito fixo pode ser descrito por meio de um gráfico denominado curva de ruptura. Este gráfico é a representação da razão entre a concentração de saída da coluna (C) e a concentração inicial alimentada no sistema (C_0) em função do tempo relativo a cada concentração de saída (RAMALHO, 1983). Na Figura 2.5, pode-se visualizar o comportamento do processo de transferência de massa na coluna de leito fixo e uma típica curva de ruptura, característica deste sistema.

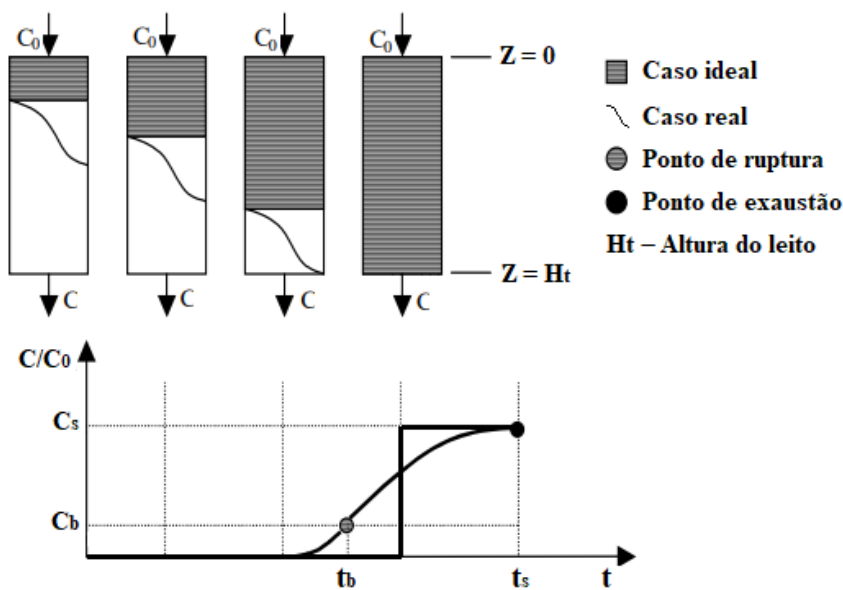


Figura 2.5 - Curva de ruptura para leito fixo (C/C_0 x t) (GEANKOPLIS, 1993 adaptado).

O tempo entre o início da operação até o instante em que a concentração de saída apresenta níveis indesejados do adsorvato, é denominado tempo de ruptura (t_b). Geralmente este ponto é considerado quando a saída alcança 5% da concentração de entrada ou algum outro limite máximo arbitrado, sendo definido como o ponto (t_b, C_b) . Após o tempo de ruptura, a concentração de saída aumenta rapidamente até um ponto de inflexão a partir do qual a adsorção começa a diminuir até atingir a saturação total da coluna. Este ponto $(t_s, 1)$ é conhecido como

ponto de exaustão (t_s) e indica que a concentração de saída está igual a concentração de alimentação da coluna (McCABE *et al.*, 1993).

A extensão do leito entre o ponto de ruptura e o ponto de exaustão é definida como zona de transferência de massa (ZTM). O sistema se aproxima da idealidade quanto menor for o comprimento da ZTM. Para isotermas extremamente favoráveis, com pequenos comprimentos de ZTM, espera-se um comportamento de remoção próximo a um degrau, que ocorre quando as resistências difusionais são mínimas (WEBER e SMITH, 1986).

2.4.3.2. Parâmetros de Transferência de Massa

Os parâmetros de transferência de massa são valores capazes de auxiliar na interpretação do processo de adsorção em leito fixo. Com estes parâmetros é possível dizer quais condições de operação promovem o melhor desempenho da coluna. A ZTM e a capacidade de adsorção dinâmica (U_i^{tb}), são parâmetros importantes, sendo necessário encontrar os valores de tempo total (t_t) e de tempo útil da coluna (t_u), para poder calculá-los.

O tempo útil corresponde ao tempo equivalente a quantidade de contaminante adsorvida até o ponto de ruptura, nas coordenadas (t_b , C_b), enquanto o tempo total corresponde ao tempo no qual ocorre a saturação do leito, ou seja, quanto este entra em equilíbrio com a alimentação (t_s , 1). Os tempos útil e total foram dados em *min* e calculados por meio das Equações 9 e 10, respectivamente (GEANKOPLIS, 1993).

$$t_u = \int_0^{t_b} (1 - C / C_0) dt \quad (9)$$

$$t_t = \int_0^{\infty} (1 - C / C_0) dt \quad (10)$$

Em que C corresponde a concentração de saída e C_0 a concentração de alimentação da coluna, em $mg L^{-1}$.

O valor de ZTM pode ser calculado por meio da Equação 11, na qual t_u/t_t é a fração da capacidade ou comprimento útil da coluna em relação ao comprimento total do leito e H_t é a altura total de adsorvente na coluna, em *cm* (GEANKOPLIS, 1993).

$$ZTM = (1 - t_u / t_t) H_t \quad (11)$$

A quantidade de adsorvato retida até o ponto de ruptura é denominada capacidade de adsorção dinâmica (U_i^{tb}) e pode ser calculada utilizando a Equação 12 (McCABE *et al.*, 1993).

$$U_i^{tb} = \frac{C_0 \times Q}{1000 \times m} t_u \quad (12)$$

Em que, Q corresponde a vazão volumétrica de alimentação da coluna em mL min^{-1} , m a massa de adsorvente no interior da coluna (g) e U_i^{tb} dado em mg g^{-1} .

2.4.3.3. Isoterma de Adsorção em Leito Fixo

A isoterma de adsorção em leito fixo, assim como no processo em batelada, relaciona a capacidade de adsorção no equilíbrio com a concentração da solução. Para o leito fixo, é levada em consideração a capacidade de adsorção do leito alcançada até o tempo de exaustão, ou seja, são consideradas as curvas de ruptura até atingirem a saturação da coluna (AKSU e CAGATAY, 2006). A capacidade de adsorção no equilíbrio para o leito fixo (q_e), dada em mg g^{-1} , pode ser calculada por meio da Equação 13.

$$q_e = \frac{C_0 \times Q}{1000 \times m} t_t \quad (13)$$

Os dados encontrados para a capacidade de adsorção no equilíbrio versus concentração de alimentação da coluna, dão origem a isoterma de adsorção, sendo cada ponto obtido por meio de um ensaio experimental. O gráfico da isoterma, pode então, ter seus dados ajustados a diferentes modelos presentes na literatura, como o de Langmuir e o de Freundlich, que são capazes de descrever características do processo de separação.

2.5. Biossorventes e Remoção do Corante RA5G por Adsorção

Na literatura, algumas pesquisas foram realizadas a respeito da remoção do corante RA5G por meio da adsorção. Carvão ósseo ativado impregnado com nanopartículas de magnetita foi estudado como adsorvente para a remoção deste corante, alcançando uma capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) de $91,6 \text{ mg g}^{-1}$ (MELO *et al.*, 2018). Em outro trabalho, o mesmo corante foi removido utilizando o carvão ativado de *Pinus sp.*, chegando a um q_{\max} de $140,5 \text{ mg g}^{-1}$ (MARTINS *et al.*, 2013). Ambos alcançaram valores elevados de remoção do corante, porém, a utilização do carvão ativado em maior escala pode ser dispendiosa devido ao

valor agregado a esse material. Além disso, o tratamento do carvão ativado, como na impregnação com magnetita, requer a utilização de reagentes químicos e processos que aumentam o seu valor, podendo ainda, gerar resíduos químicos.

Alguns adsorventes alternativos também foram estudados para a remoção desse corante, no entanto, em sua maioria apresentaram capacidade de remoção inferior aos carvões ativados, como o pseudocaule de banana, encontrando um q_{\max} de 17,02 mg g⁻¹ (MÓDENES *et al.*, 2015) e o bagaço de cana-de-açúcar, chegando a um q_{\max} de 19,05 mg g⁻¹ (SCHEUFELE *et al.*, 2016).

Os trabalhos citados para remoção do corante RA5G por adsorção, foram realizados sob condições de batelada, não sendo utilizada nenhuma metodologia capaz de encontrar condições que pudessem maximizar os resultados de remoção desse corante.

Os adsorventes alternativos são conhecidos como biossorventes e englobam toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Todos os biossorventes são oriundos de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, microrganismos e animais. A preparação deste tipo de material, envolve a realização de tratamentos físicos que apresentam baixo custo como: lavagem, secagem, trituração e peneiração (não necessariamente todos são feitos). Tais procedimentos produzem um material granulado que pode então ser utilizado como adsorvente (MOREIRA, 2010).

Atualmente uma variedade de biomassas são estudadas para a utilização na adsorção de diferentes tipos corantes, como resíduo de babaçu, talo de açaí, casca de cupuaçu, casca de soja, bagaço de maçã, casca de maracujá, bagaço de cana-de-açúcar, dentre outros (LEAL *et al.*, 2012; CARDOSO, 2012; HONORIO *et al.*, 2016; MARÍN, 2015; MENEZES, 2010; SCHEUFELE *et al.*, 2016).

A seguir, são listadas algumas vantagens na utilização de biossorventes (KURNIAWAN *et al.*, 2006; DEMIRBAS, 2009):

- Possuem beneficiamento simples, sem a necessidade de emprego de insumos químicos de elevado custo durante a etapa de preparação dos mesmos;
- Apresentam valor comercial muito reduzido, devido ao fato de serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em grandes quantidades;
- São provenientes de fontes renováveis, o que garante o seu reabastecimento;
- Geralmente o biossorvente possui origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo, relevo, etc.), podendo ser aproveitado por indústrias localizadas na mesma região, minimizando os custos com transporte.

Neste trabalho, o estudo da adsorção do corante RA5G foi realizado tanto sob condições de batelada como em leito fixo. Além disso, foram realizados planejamentos estatísticos, buscando encontrar condições que maximizassem a remoção do corante e modelos capazes de representar o processo.

O adsorvente utilizado nesta pesquisa foi o RGC, um subproduto da indústria cervejeira. Este material foi escolhido devido à sua relativa abundância e falta de informação na literatura sobre a sua capacidade de adsorção para remoção de corantes de soluções aquosas. Devido ao seu alto teor de fibras, esse resíduo costuma ser destinado principalmente à nutrição animal (AQUARONE *et al.*, 2001). Como o setor cervejeiro no Brasil vem aumentando significativamente, dar um valor tecnológico a essa biomassa pode ser uma alternativa interessante, uma vez que há uma produção expressiva desse resíduo, chegando a 20 kg para cada 100 L de cerveja fabricada (SOFIYANTI; FITMAWATI; ROZA, 2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo a metodologia experimental adotada no presente trabalho será detalhada. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma geral das etapas realizadas: preparo e caracterização do RGC, ensaios em batelada para obtenção da cinética, estudo da influência de variáveis no processo de adsorção e isoterma de adsorção. Para os ensaios em leito fixo, foi realizado o estudo do efeito de diferentes variáveis de entrada no desempenho da coluna e a obtenção da isoterma de adsorção.

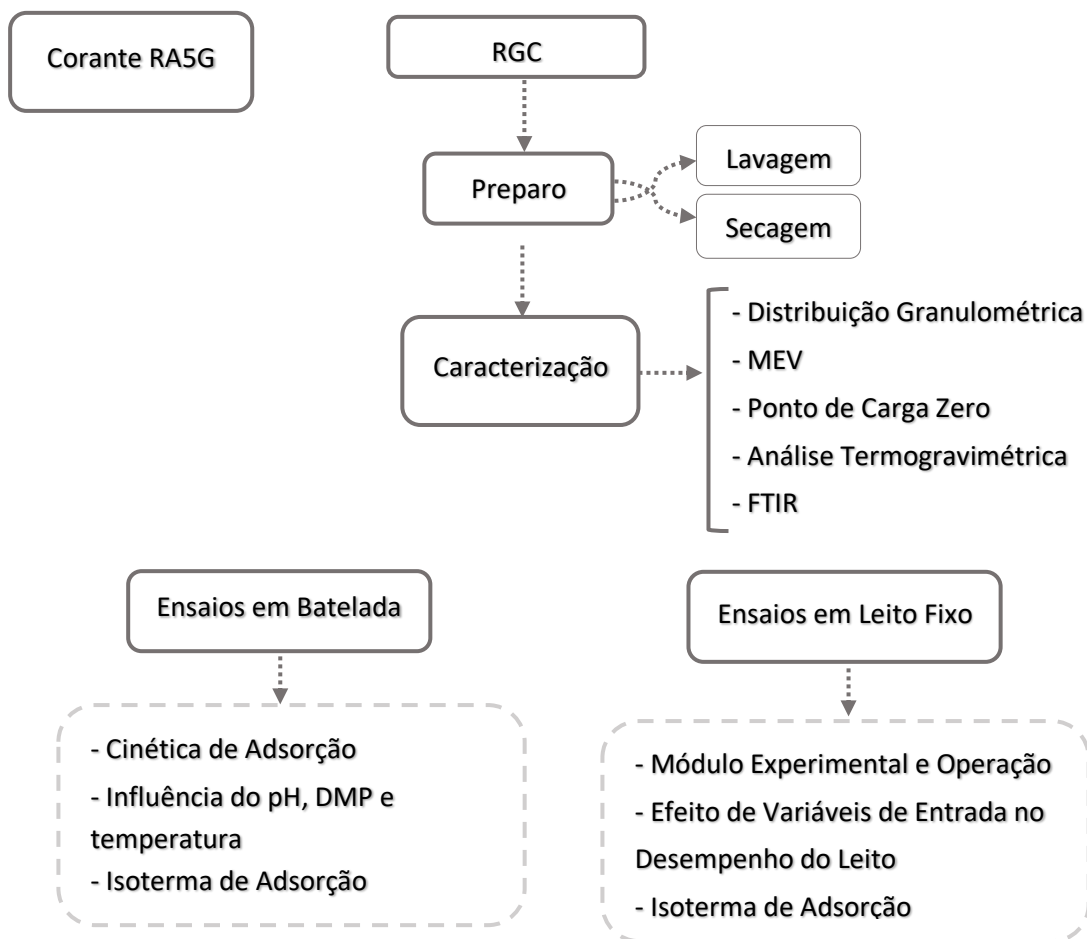


Figura 3.1 - Fluxograma geral das etapas realizadas na metodologia deste trabalho.

3.1. Corante

Para realização deste trabalho, o material utilizado como adsorvato foi o corante RA5G produzido e doado pela Texpal Indústria Química S/A. Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando efluente sintético feito a partir da dissolução deste corante em água destilada, em diferentes concentrações e valores de pH, sendo este ajustado com soluções aquosas de HCl ou NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e aferido por meio de leitura em pHmetro digital (Marca: Tecnal).

Foi construída uma curva de calibração para este corante e as concentrações nos experimentos foram aferidas por meio de espectrometria de UV-Vis, utilizando um espectrofotômetro (Marca: BEL Photonics) com comprimento de onda ajustado para 610 nm (FIORENTIN *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2015; SCHEUFELE *et al.*, 2015). Os produtos químicos utilizados foram de grau analítico.

3.2. Adsorvente

O material utilizado como adsorvente nos ensaios experimentais foi o resíduo de grão de cervejaria (RGC), cedido pela cervejaria Imperial situada na cidade de Trindade - GO. Este material passou inicialmente por um processo de lavagem com água potável e água destilada, para que fossem removidas possíveis impurezas presentes na amostra de RGC (CUI *et al.*, 2011; FONTANA *et al.*, 2018; CHANZO *et al.*, 2019).

Após a etapa de lavagem, o adsorvente foi seco em estufa (Marca: Nova Ética) à 90°C , de acordo com os trabalhos de AVIARA *et al.* (2006) e FONTANA *et al.* (2016), até alcançar umidade inferior a 5% em massa.

3.3. Caracterização do Adsorvente

3.3.1. Análise Granulométrica

O RGC passou por um processo de peneiramento utilizando-se peneiras vibratórias (Marca: Bertel) por um período de 10 minutos, para que fosse assim classificado em diferentes diâmetros médio de partícula (DMP).

Para esta análise, foram utilizadas peneiras com 8, 12, 18, 20 e 50 mesh, correspondendo a uma abertura de malha de 2,36; 1,7; 1; 0,85 e 0,3 milímetros, respectivamente. Intervalo semelhante foi utilizado no trabalho de Fontana *et al.* (2016), que estudaram a adsorção do corante Laranja Solimax TGL pelo RGC. Assim, utilizando a Equação 14, foi possível obter a

porcentagem de material retida em cada peneira e descobrir qual DMP abrangia a maior quantidade das partículas deste adsorvente.

$$\%R = \frac{M_r}{M_t} \times 100 \quad (14)$$

Em que:

%R Porcentagem de material retida em uma peneira

M_r Massa de adsorvente retida em uma peneira (g)

M_t Massa total da amostra de adsorvente (g)

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica foi utilizada para se obter as características morfológicas da superfície do RGC. Dessa forma, foi possível observar a distribuição dos poros e o desenho da superfície do material estudado.

A análise foi feita no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LabMic, localizado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. O procedimento consistiu em metalizar o adsorvente com ouro por meio do equipamento Shimadzu IC – Metalizador e posteriormente, obter suas imagens utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. A potência utilizada no equipamento para obtenção das imagens foi de 5 kV e as ampliações aplicadas foram de 150 e 500 vezes.

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

Para determinação do pH_{PCZ} , misturou-se, em frascos Erlenmeyer de 125 mL, 0,1 g do adsorvente com 40 mL de água deionizada, sob 11 condições iniciais de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de HCl e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os frascos foram colocados em *shaker* (Marca: Tecnal, modelo TE-4200) sob agitação de 130 rpm e $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Após 24 horas o pH final foi medido e os dados pH final versus pH inicial foram plotados, sendo o pH_{PCZ} representado pela média dos valores da faixa na qual o pH final permanece constante, independentemente do pH inicial (REGALBUTO e ROBLES, 2004).

3.3.4. Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico do RGC foi avaliado por análise termogravimétrica. Nesta análise se obtém as mudanças de peso da massa, relacionadas a sua decomposição e volatilização de componentes, em função da temperatura. A curva termogravimétrica (TG) foi obtida utilizando um analisador térmico DTG 60/60H, marca Shimadzu, variando a temperatura de 25 a 700 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

A análise foi realizada no laboratório da Central Analítica, localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

3.3.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para o estudo dos grupos funcionais presentes na superfície do RGC, foi realizada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. A análise foi realizada no laboratório da Central Analítica, localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Os espectros foram adquiridos utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer 400, modelo Spectrum 400 na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, com oito varreduras para cada leitura. Para isso, o adsorvente foi previamente seco, misturado com KBr em uma concentração de 5% em massa e prensado, para formar pequenos discos.

3.4. Ensaios em Batelada

3.4.1. Cinética de Adsorção

Para obtenção da cinética de adsorção, foram realizados ensaios em duplicata utilizando frascos Erlenmeyer com capacidade para 2 L. Nos frascos foram adicionados 1 L de solução do corante RA5G, com concentração inicial de 150 mg L⁻¹, juntamente com 5 g de RGC. Em seguida, os frascos foram colocados no *shaker* à 100 rpm e temperatura de 30 °C. Condições semelhantes foram utilizadas no trabalho de Melo *et al.* (2018), que estudaram a capacidade de adsorção do corante RA5G utilizando carvão ativado. O valor do diâmetro médio de partícula (DMP) utilizado, foi aquele com maior porcentagem de material encontrada após a análise granulométrica (ver item 4.1.1). Para o pH das soluções, foi escolhido um valor abaixo do pH_{PCZ} encontrado na caracterização do material (ver item 4.1.3).

Em tempos pré-determinados, foram retiradas alíquotas da solução e suas concentrações foram aferidas. O experimento foi cessado quando a concentração não apresentou mais alterações, ou seja, quando o processo entrou em equilíbrio. A quantidade de corante adsorvido no RGC, em função do tempo (q_t) em mg g⁻¹, foi calculada por meio da Equação 1. Com esses

dados, foi possível construir o gráfico de capacidade de adsorção versus tempo e a partir dele, encontrar o tempo em que o processo de adsorção entrou em equilíbrio.

O gráfico obtido com a capacidade de adsorção em função do tempo foi ajustado aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com o intuito de descobrir qual destes representa melhor a cinética de adsorção.

3.4.2. Estudo da Influência das Variáveis pH, Temperatura e DMP na Capacidade de Adsorção

Buscando encontrar os possíveis efeitos de variáveis operacionais na capacidade de adsorção do corante RA5G pelo RGC, suas possíveis interações e um modelo capaz de representar este processo, realizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) com três variáveis independentes (pH, temperatura e DMP). O delineamento incluiu um fatorial a dois níveis, 3 réplicas no ponto central e 6 experimentos nos pontos axiais, totalizando 17 experimentos (BOX e HUNTER, 1987). A variável resposta analisada, foi a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), calculada por meio da Equação 6, em que, maiores valores representaram melhores resultados.

Os ensaios foram realizados utilizando-se frascos Erlenmeyer de 125 mL, nos quais foram adicionados 75 mL de solução do corante com concentração de 300 mg L^{-1} e 0,3 g de RGC. Os frascos foram submetidos a uma agitação de 100 rpm, por um período de 24 h. Os valores de pH, temperatura e DMP, foram utilizados de acordo com a matriz experimental obtida no delineamento. As variáveis independentes e os valores dos seus níveis estão descritos na Tabela 3.1 e foram baseados nos trabalhos de Scheufele *et al.* (2016) e Moura *et al.* (2018), que estudaram a influência destes parâmetros na adsorção de corantes, porém, de forma isolada.

Tabela 3.1 - Níveis das variáveis independentes utilizadas no DCCR.

Variáveis independentes	Unidades	Níveis				
		-1	0	+1	- α	+ α
pH	-	3	5	7	1,64	8,40
Temperatura	°C	30	40	50	23	57
DMP	Mm	0,68	1,35	2,03	0,21	2,50

Após a realização dos experimentos, foi possível definir quais parâmetros de controle possuíam maior significância sobre o processo de adsorção. Com isso, foi encontrado o modelo

capaz de representar a influência do pH, temperatura e DMP sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio e gerar as superfícies de resposta para o delineamento utilizado neste trabalho.

O modelo matemático encontrado, utilizando o DCCR, foi validado empregando-se valores de pH, temperatura e DMP dentro da faixa estudada no planejamento.

Na Tabela 3.2 a seguir, estão apresentados os valores codificados e não codificados utilizados nos experimentos realizados para validação do modelo.

Tabela 3.2 - Valores das variáveis independentes codificadas e não codificadas utilizadas na validação do modelo para os ensaios em batelada.

Experimento	pH	Temperatura (°C)	DMP (mm)
1	(+0,5) 6	(-1) 30	(+1) 2,03
2	(+0,5) 6	(-0,5) 35	(+1) 2,03
3	(-1,5) 2	(-0,5) 35	(-1) 0,68

3.4.3. Isotermas de Adsorção

Os testes de equilíbrio de adsorção relacionam a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (q_e) com a concentração inicial da solução e foram realizados visando quantificar alguns parâmetros e determinar o comportamento do sistema. Realizou-se uma maximização da equação do modelo obtida no DCCR, com o intuito de encontrar os valores de pH, temperatura e DMP que maximizassem a variável resposta (q_e). Os valores encontrados para estas variáveis, foram utilizados nos experimentos de isoterma. As condições experimentais foram semelhantes às utilizadas no item 3.4.2, variando a concentração inicial de corante de 100 a 500 mg L⁻¹. Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, utilizando as Equações 7 e 8, respectivamente.

3.5. Ensaios em Coluna de Leito Fixo

3.5.1. Módulo Experimental

O módulo experimental, utilizado para realização dos experimentos de adsorção em leito fixo, foi composto por duas colunas de vidro encamisadas (operadas em paralelo), com diâmetro interno de 1 cm e altura de 30 cm, um recipiente para alimentação de água destilada e outros dois para a alimentação das soluções de corante, dois recipientes para coleta do permeado da coluna, duas bombas peristálticas (Cole-Parmer) e um banho termostático (Solab)

alimentando as camisas das colunas, para manutenção da temperatura. O esquema da unidade experimental está ilustrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Coluna de adsorção e equipamentos auxiliares.

3.5.2. Operação da Coluna de Leito Fixo

Nos ensaios em leito fixo, foram utilizadas partículas de RGC com o melhor DMP encontrado nos ensaios em batelada. Para montagem da coluna, primeiro foram adicionadas esferas de vidro seguidas de um chumaço de algodão. Sobre o algodão, foi colocado o adsorvente seco, previamente pesado, seguido de algodão e mais esferas de vidro. As esferas de vidro e o algodão foram utilizados com intuito de manter o leito de adsorvente fixo e empacotado, evitando que o fluxo da solução pudesse arrastá-lo.

O fluxo de líquido passou de forma ascendente através da coluna, pois desta forma consegue-se reduzir a formação de caminhos preferenciais no interior do leito. No início de cada experimento, água destilada foi bombeada para que a vazão fosse controlada e o leito compactado. Em seguida, deu-se início ao experimento com o bombeamento da solução de corante.

Em intervalos de tempo pré-determinados, uma amostra da solução foi coletada na saída da coluna e sua concentração aferida por meio de espectroscopia UV/Vis. As amostras foram coletadas até que a concentração de saída (C) fosse igual a concentração de alimentação da coluna (C_0). Com os dados das coletas, gráficos de C/C_0 versus tempo, foram plotados, dando origem às curvas de ruptura para cada condição experimental. Com as curvas de ruptura, foi possível calcular os valores de ZTM e U_1^{tb} para todos os ensaios.

Os experimentos em coluna, foram realizados com o objetivo de encontrar condições que promovessem um melhor desempenho do leito fixo. Para isso, foram analisados os resultados de ZTM e U_i^{tb} , calculados por meio das Equações 11 e 12, respectivamente. Sendo que, os menores valores de ZTM e os maiores valores de U_i^{tb} , representam condições que favorecem o processo de adsorção.

Primeiramente, os experimentos foram realizados para descobrir a influência de uma variação do valor do pH no desenvolvimento do leito. Para isso, foi testado o melhor valor de pH encontrado nos ensaios em batelada e o pH 3, sendo ambos abaixo do pH_{PCZ} encontrado na caracterização, pois sabe-se essas condições podem favorecer o processo adsorptivo. A vazão foi mantida em 10 mL min^{-1} , a temperatura em $30 \text{ }^\circ\text{C}$, a massa de adsorvente em 4 g e a concentração de alimentação em 100 mg L^{-1} , sendo esta fixada para todos os testes de adsorção em leito fixo. Estes valores foram baseados nos trabalhos de Lambrecht *et al.* (2015) e Aichour *et al.* (2019) que avaliaram a remoção do corante RA5G usando xisto retorcido e a remoção do corante azul de metileno utilizando casca de frutos cítricos, respectivamente. Com o melhor valor de pH encontrado, determinou-se a melhor vazão de operação da coluna. Para isso, foram investigadas as vazões de 2, 6 e 10 mL min^{-1} , mantendo a temperatura dos experimentos anteriores e fixando a massa de adsorvente em 2 g. Após ser determinada a melhor vazão para operação do leito fixo, variou-se a temperatura em 30 e 57°C , valores semelhantes aos utilizados nos experimentos em batelada.

Determinados os melhores valores de pH, vazão e temperatura, ou seja, os valores nos quais se obteve um maior tempo de ruptura (t_b), um menor valor ZTM e um maior valor de U_i^{tb} , variou-se também massa de RGC adicionada no leito, nos valores de 2 g e 4 g, correspondendo a uma altura de leito de 2,25 e 4,5 cm, respectivamente.

3.5.3. Efeito de Variáveis de Entrada no Desempenho do Leito Fixo

Buscando encontrar o efeito de diferentes variáveis operacionais no resultado de tempo útil, encontrado por meio das curvas de ruptura para a adsorção contínua do corante RA5G pelo RGC, realizou-se um planejamento fatorial completo 2^3 , com três variáveis independentes (temperatura, massa de adsorvente e vazão), totalizando 8 experimentos. Com o auxílio deste planejamento, foi possível encontrar, além dos efeitos de cada variável, o efeito de suas interações e um modelo capaz de representar o comportamento deste processo. A variável resposta foi o tempo útil (t_u), sendo este calculado por meio da Equação 9.

Os experimentos de adsorção em leito fixo para o planejamento, foram realizados de forma similar ao que foi apresentado no item 3.5.2, variando os valores de temperatura, massa de adsorvente e vazão, de acordo com a matriz experimental obtida no planejamento. Os níveis das variáveis independentes foram escolhidos de forma a abranger uma faixa significativa para cada um deles. As variáveis independentes e os seus níveis para este planejamento, estão representados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Variáveis independentes e seus níveis utilizados no planejamento experimental.

Variáveis independentes	Unidades	Níveis	
		-1	+1
Temperatura	°C	30	57
Massa	g	2	4
Vazão	mL min ⁻¹	2	10

O modelo matemático encontrado após o planejamento fatorial, foi validado empregando valores de temperatura, massa e vazão dentro da faixa estudada no planejamento.

Na Tabela 3.4, estão apresentados os valores codificados e não codificados utilizados nos experimentos realizados para validação do modelo.

Tabela 3.4 - Valores das variáveis independentes codificadas e não codificadas utilizadas na validação do modelo para leito fixo.

Experimento	Temperatura (°C)	Massa (g)	Vazão (mL min ⁻¹)
1	(0) 44	(-1) 2	(-1) 2
2	(-1) 30	(-1) 2	(-0,3) 4

3.5.4. Isoterma de Adsorção em Leito Fixo

A isoterma de equilíbrio para o corante RA5G, também foi encontrada para a condição de fluxo contínuo em leito fixo. O leito foi montado e operado da mesma forma que foi descrita no item 3.5.2. Foram obtidas curvas de ruptura experimentais com valores de concentrações de alimentação de 20, 60, 100 e 400 mg L⁻¹, fixando a massa de adsorvente em 2 g e utilizando as melhores condições encontradas anteriormente para pH, temperatura e vazão de alimentação.

A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi calculada para todas as curvas de ruptura, construídas até a saturação do leito, utilizando a Equação 13. Foram plotados os dados

de concentração de alimentação da coluna (C_0) versus q_e e o gráfico obtido foi ajustado aos modelos de Langmuir e Freundlich.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Adsorvente

Para melhor compreensão dos mecanismos de adsorção e da superfície do adsorvente, o RGC foi analisado no que diz respeito ao seu diâmetro médio de partícula, microscopia eletrônica de varredura, ponto de carga zero, termogravimetria e espectroscopia no infravermelho.

4.1.1. Análise Granulométrica

O estudo da distribuição do tamanho de partícula do RGC, foi realizado utilizando peneiras vibratórias com seis faixas de malha diferentes. A Tabela 4.1 apresenta as porcentagens de material retido em cada faixa.

Tabela 4.1 - Porcentagem de RGC retido em cada peneira e suas respectivas malhas.

Faixa de mesh	Faixa de malha (mm)	DMP (mm)	Massa retida (g)	Porcentagem retida (%)
> 8	> 2,36	> 2,36	24,53	17
12 – 8	1,70 – 2,36	2,03	27,52	20
18 – 12	1,00 – 1,70	1,35	47,76	34
20 – 18	0,85 – 1,00	0,93	12,24	9
50 – 20	0,30 – 0,85	0,58	26,24	19
< 50	< 0,3	< 0,30	2,13	1

De acordo com a Tabela 4.1, verifica-se que a maior porcentagem (34 %) do RGC ficou retida entre as malhas de 18 e 12 mesh, referente a um diâmetro médio de partícula de 1,35 mm. É possível notar uma considerável heterogeneidade no tamanho das partículas do adsorvente. A Figura 4.1 apresenta a imagem de uma amostra do RGC antes da separação e a Figura 4.2 apresenta imagens de amostras deste material nas seis faixas de malha. Com o auxílio das imagens, é possível visualizar a heterogeneidade no tamanho e no formato das partículas deste material.



Figura 4.1 - Amostra de RGC antes da distribuição granulométrica.

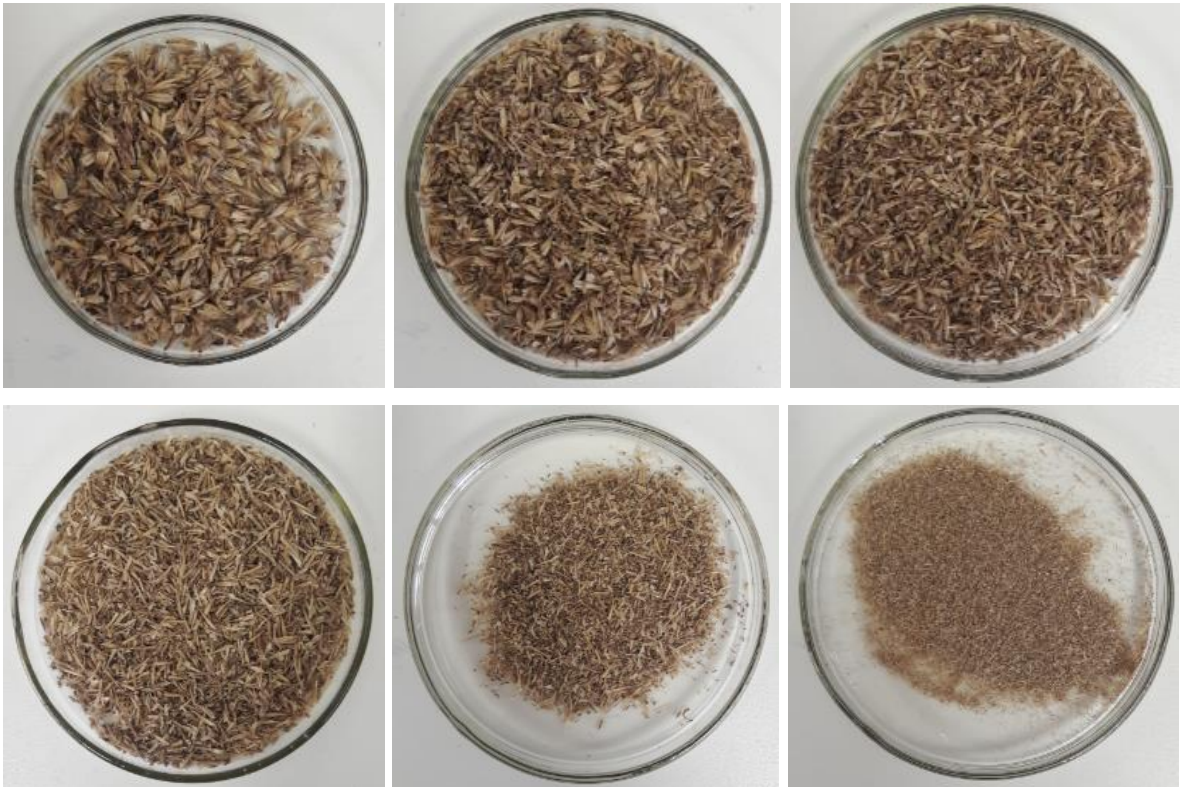


Figura 4.2 - Amostra de RGC nas seis faixas de malha descritas na Tabela 4.1.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do RGC, antes da adsorção, estão apresentadas na Figura 4.3 (a) e (b) e, após a adsorção, na Figura 4.3 (c).

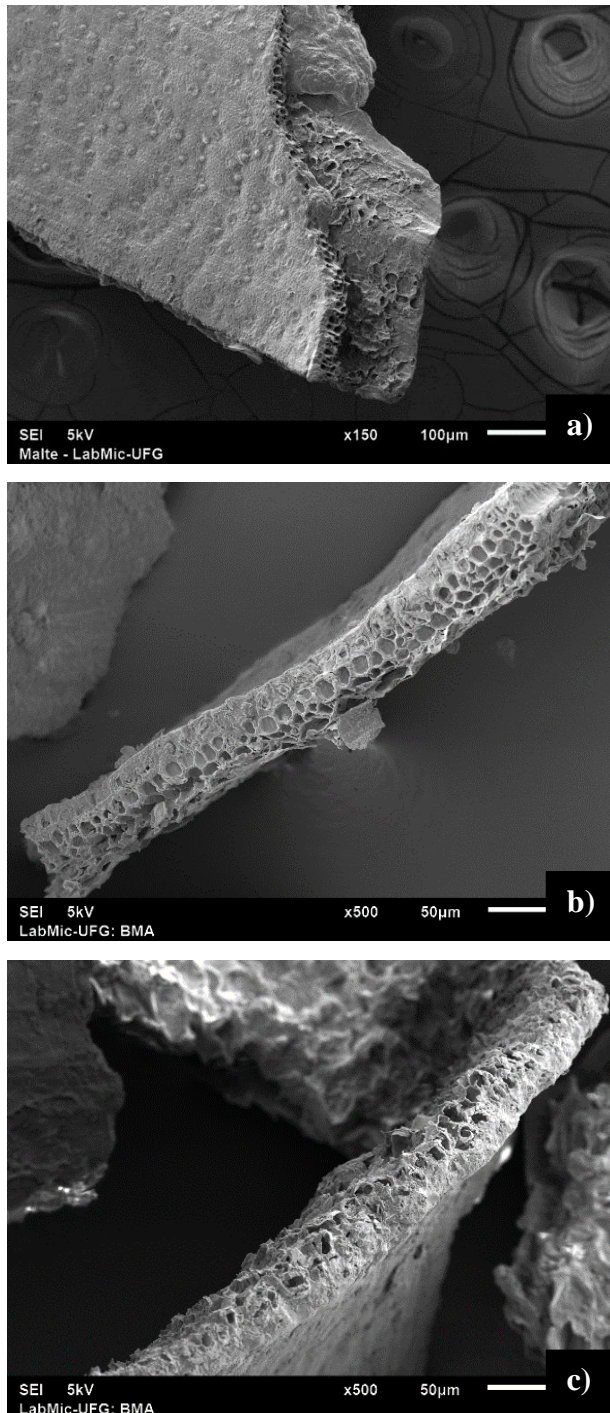


Figura 4.3 - MEV do RGC (a,b) antes e (c) após a adsorção, com aproximação de 150 e 500×.

Na Figura 4.3, é possível observar a presença de poros com profundidade e formato irregulares. As partículas apresentam estrutura rígida, com superfície irregular, que mostra a natureza fibrosa do material. Essas mesmas características foram observadas nos trabalhos de Contreras, Sepúlveda e Palma (2012), Liñán-Montes *et al.* (2014) e Silva *et al.* (2019), que também estudaram a capacidade de adsorção do RGC. Os poros estão mais presentes na seção transversal da biomassa, em que é possível verificar canais que provavelmente compõem o sistema vascular do material (FONTANA *et al.*, 2018). Tais características dão ao RGC, condição favorável para a adsorção do corante. Após a adsorção (Figura 4.3c), é possível observar que a seção transversal do material se apresentou mais regular, indicando que sua estrutura porosa pode ter sido reduzida.

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

O valor do pH_{PCZ} encontrado neste trabalho foi de 4,7 e pode ser observado na Figura 4.4.

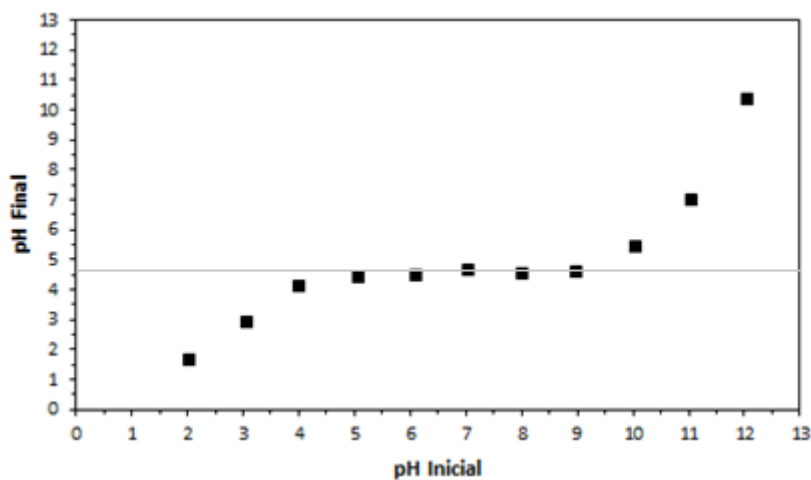


Figura 4.4 - Dados experimentais para a determinação do pH_{PCZ} do RGC.

Neste valor de pH, a superfície do adsorvente se comporta como tampão em solução aquosa. Em valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} o material terá carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions. Já em valores de pH maiores que o pH_{PCZ}, este material terá carga superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions (REGALBUTO e ROBLES, 2004). Visto que, o corante RA5G apresenta caráter aniônico, a adsorção tende a ser favorecida em valores de pH inferiores ao pH_{PCZ}, ou seja, menores que 4,7. Nestas condições, ocorrerá uma protonação na superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção de ânions (AL-DEGS *et*

al., 2008). Na literatura, alguns autores como Contreras, Sepúlveda e Palma (2012) e Juchen *et al.* (2018) utilizaram o mesmo adsorvente do presente trabalho, encontrando valores de pH_{PCZ} de 5,3 e 5,4, os quais se aproximaram do valor aqui encontrado.

4.1.4. Análise Termogravimétrica

As etapas da decomposição térmica do RGC estão representadas na Figura 4.5.

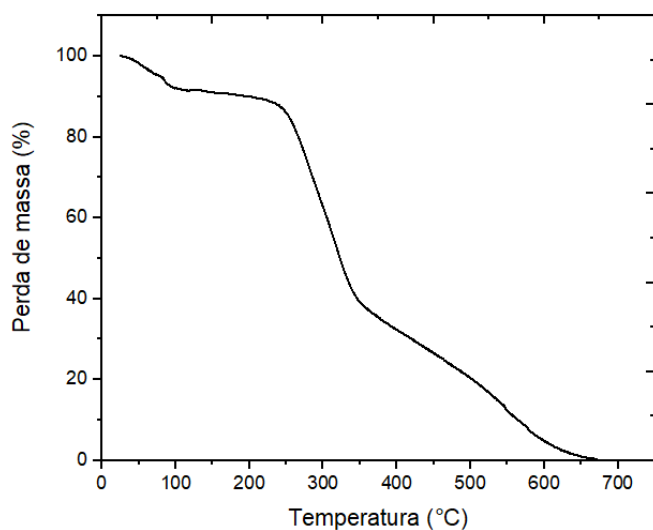


Figura 4.5 - Análise termogravimétrica do RGC.

Observando a Figura 4.5, é possível notar que no início da análise, ocorre uma perda de massa ($\pm 10\%$) entre as temperaturas de 50 e 200 °C, este mesmo comportamento foi relatado no trabalho de Pérez-Flores *et al.* (2019). Este estágio inicial da decomposição corresponde a uma desidratação e à liberação de voláteis orgânicos leves (BALOGUN; SOTOUDEHNIAKARANI; McDONALD, 2017). Posteriormente, ocorre a decomposição térmica da fibra com a desintegração da celulose e hemicelulose, destacando-se as faixas de temperatura de 200-350 °C e 350-600 °C (DEGERMENCI *et al.*, 2019). O estágio final da análise térmica indica a decomposição da lignina (BALOGUN; SOTOUDEHNIAKARANI; McDONALD, 2017). O trabalho de Liñán-Montes *et al.* (2014) investigou a análise termogravimétrica do RGC e obteve resultados semelhantes.

4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do RGC antes e após a adsorção do corante RA5G estão apresentados na Figura 4.6, na qual pode ser observada a presença de grupos funcionais, indicando a natureza complexa do material.

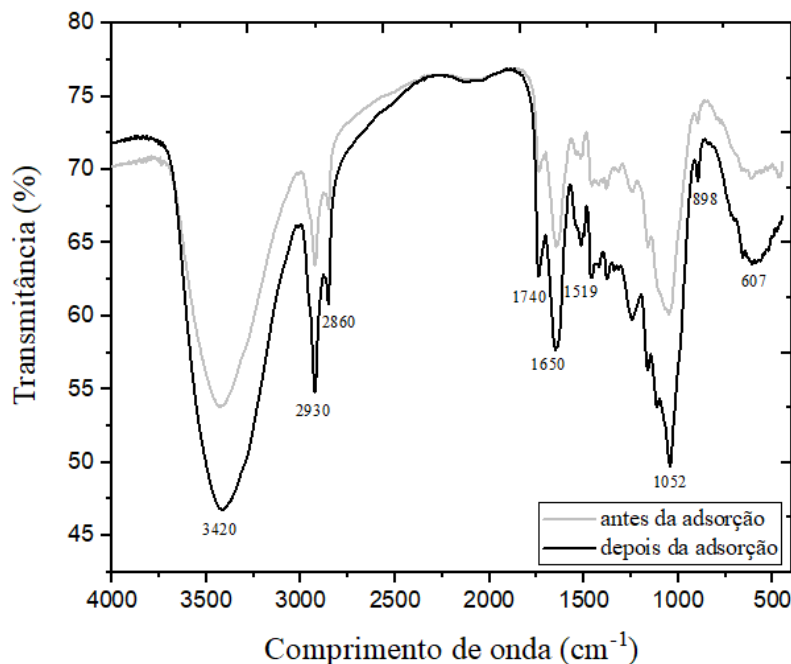


Figura 4.6 - FTIR do RGC antes e após a adsorção do corante RA5G.

Com exceção da região entre 1000 e 1600 cm^{-1} , na qual foram observadas mudanças sutis na superfície do adsorvente após interação com o corante, nota-se que os picos mais acentuados são mantidos em ambos os espectros, apresentando uma absorção aumentada desses picos após a adsorção, indicando a preservação dos grupos funcionais e a participação destes grupos na retenção do corante ao RGC (FONTANA *et al.*, 2018). No pico localizado em 3420 cm^{-1} destaca-se uma banda ampla e intensa, que é indicativa dos grupos amino ($-\text{NH}$) e hidroxila ($-\text{OH}$) de celulose, lignina ou hemicelulose (WU *et al.*, 2012; FERRAZ *et al.*, 2015; FONTANA *et al.*, 2016a,b). O grupo funcional $-\text{OH}$ pode ser influenciado pelo pH da solução e tem efeito direto no pH_{PCZ} (JUCHEN *et al.*, 2018).

As bandas com picos de 2930 e 2860 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de alongamento da ligação C-H em cadeias alifáticas (grupos metil $-\text{CH}_2$ e metileno $-\text{CH}_3$) (GEÇGEL *et al.*, 2016; TURAL; ERTAS; TURAL, 2016; DONG e LIN, 2017) que podem pertencer à celulose, à lignina ou à hemicelulose (FERRAZ *et al.*, 2015). O grupo carbonila (C=O) presente em cetonas, éteres, aldeídos e ácidos carboxílicos das hemiceluloses do RGC é representado pela

banda com pico em 1740 cm^{-1} , enquanto o pico em 1650 cm^{-1} é característico do grupo carbonila em anéis aromáticos encontrados na lignina (LIÑÁN-MONTES *et al.*, 2014; FONTANA *et al.*, 2016a,b). A banda com pico localizado em 1519 cm^{-1} pode indicar a presença de anéis aromáticos, alongamentos -N=N- ou -NH no grupo amino iônico (DONG e LIN, 2017; SILVA *et al.*, 2019).

O conjunto de bandas na região entre 1000 e 1200 cm^{-1} está associado principalmente às vibrações de alongamento característica da ligação C-O, decorrentes dos grupos funcionais geralmente associados à hemicelulose e celulose (TURAL; ERTAS; TURAL, 2016; BALOGUN; SOTOUDEHNI AKARANI; McDONALD, 2017). Na região entre 1200 e 1400 cm^{-1} , são observadas várias bandas de média intensidade. Essa região é característica das vibrações de deformação angular de C-H e C-O (TURAL *et al.*, 2017). No espectro FTIR também é possível ver os picos em 1052 , 898 e 607 cm^{-1} . O primeiro pode ser devido à vibração de alongamento CO- de ácidos alcoólicos, carboxílicos, fenóis e ésteres (QAISER; SALEEMI; UMAR, 2009; LIÑÁN-MONTES *et al.*, 2014). O segundo pode estar atribuído ao alongamento de C-H da celulose (ALEMDAR e SAIN, 2008). O terceiro pico, maior para o espectro após a adsorção, pode corresponder a vibração simétrica de estiramento dos grupos S-O, que pode ter sido adquirido após interação com o corante (GERÇEL *et al.*, 2007).

Os grupos identificados por meio do espectro de FTIR estão de acordo com a composição do RGC, que é rico em celulose (16 a 21%), hemicelulose (15 a 29%), lignina (19 a 28%) e proteína (24 a 39%) (SANTOS *et al.*, 2015). Como esperado, as bandas do RGC têm características similares às de outros biossorventes com composições semelhantes, como a casca de soja (HONORIO *et al.*, 2016) e a seda de milho (DEGERMENCIA *et al.*, 2019).

Por meio das diferenças observadas no espectro FTIR, é possível sugerir que alguns grupos funcionais do RGC como os alongamentos -OH , C-H, C=O e CO-, poderiam formar ligações químicas com o carbono do grupo reativo do corante, participando no mecanismo do processo da adsorção (DONG e LIN, 2017). Assim, os compostos presentes na estrutura molecular do corante ao serem adsorvidos, resultaria no aumento da intensidade dos grupos funcionais e maior absorção nos picos do espectro após a adsorção. A pequena diferença entre os espectros pode indicar que a adsorção ocorreu também por meio de interações eletrostáticas, devido ao caráter iônico deste material lignocelulósico (MIRETZKY e CIRELLI, 2010). Além disso, as interações entre as moléculas de corante adsorvido e livre também devem contribuir para o processo de adsorção (SILVA *et al.*, 2004).

4.2. Ensaios em Batelada

4.2.1. Cinética de Adsorção

A cinética mostra o efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção. Por meio dela, é possível determinar a taxa de remoção do corante, o tempo necessário para alcançar o equilíbrio e a ordem da reação (RIBEIRO *et al.*, 2015; AKHOUAIRI *et al.*, 2019). Foram realizados ensaios experimentais para o estudo da cinética e os dados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os dados de capacidade de adsorção do corante RA5G versus tempo e o ajuste da curva aos modelos, estão ilustrados na Figura 4.7.

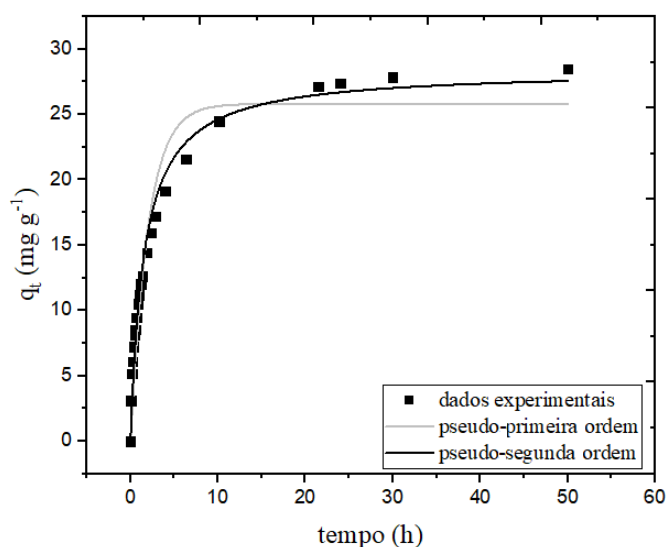


Figura 4.7 - Dados cinéticos da adsorção do corante RA5G pelo RGC e ajuste dos dados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ($C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$, DMP = 1,35 mm, pH = 3, 30 °C, 100 rpm).

Analisando a Figura 4.7, é possível observar que o processo de adsorção ocorre de forma mais rápida nos primeiros instantes, alcançando cerca de 80 % da capacidade de adsorção final, nas primeiras 10 h. Em seguida, o aumento na capacidade de adsorção diminui gradualmente até o equilíbrio ser alcançado em 24 h. No equilíbrio, a porcentagem de remoção encontrada foi de 91,5 % com uma capacidade de adsorção experimental ($q_{e \text{ exp}}$) de 27,4 mg g⁻¹.

Em geral, este comportamento ocorre devido à difusão externa e à adsorção na superfície, que são maiores no início em decorrência do grande número de sítios ativos livres. Após certo tempo, os sítios ativos remanescentes são difíceis de serem ocupados por conta da força de repulsão entre as moléculas adsorvidas na fase sólida, levando a um maior tempo para

se atingir o equilíbrio (WANG e WANG, 2008; AHMAD e RAHMAN, 2011; CHANZU *et al.*, 2019). Este fenômeno é intenso para os corantes reativos, e isso pode ser atribuído à estrutura química deste tipo de corante que, em geral, são moléculas grandes com movimento limitado (KYZAS; LAZARIDIS; MITROPOULOS, 2012).

Comportamento semelhante foi observado no trabalho de Scheufele *et al.* (2015), que avaliou a capacidade de adsorção do corante RA5G utilizando bagaço de cana de açúcar. As condições experimentais utilizadas no trabalho citado foram: agitação de 150 rpm, 30 °C, solução de corante com concentração inicial de 200 mg L⁻¹, pH 2 e concentração de adsorvente de 6 g L⁻¹. Sob essas condições, os autores encontraram um valor de q_e de 10,03 mg g⁻¹ e um tempo de equilíbrio (t_e) igual a 48 h. Esse resultado mostra a eficiência do RGC se comparado a este outro biossorvente, visto que o RGC alcançou uma maior remoção do mesmo corante, em um menor intervalo de tempo.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os parâmetros cinéticos para a adsorção do corante RA5G pelo RGC, encontrados utilizando-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, nas condições experimentais realizadas.

Tabela 4.2 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RA5G pelo RGC.

Modelo	Parâmetros		
Pseudo 1ª Ordem	k_1 (h ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R ²
	0,50	25,81	0,9317
Pseudo 2ª Ordem	k_2 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R ²
	0,02	28,41	0,9785

Analisando a Tabela 4.2, verifica-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos experimentais, visto que, a capacidade de adsorção no equilíbrio encontrada a partir deste modelo, foi a que mais se aproximou do resultado obtido experimentalmente. Este resultado está em concordância com outros trabalhos que estudaram a adsorção de corantes reativos em biossorventes, como o RA5G em bagaço de cana-de-açúcar (SCHEUFELE *et al.*, 2015), corante amarelo reativo em RGC (SILVA *et al.*, 2019) e corante azul reativo em resíduo de café (KYZAS; LAZARIDIS; MITROPOULOS, 2012), todos chegaram a um melhor ajuste dos dados cinéticos com o modelo de pseudo-segunda ordem.

Este modelo indica uma forte interação entre o corante e o adsorvente, pois baseia-se na suposição de que o passo limitante da velocidade pode ser a adsorção química (quimissorção), envolvendo forças de valência por meio da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO e McKAY, 1999).

4.2.2. Estudo da Influência das Variáveis pH, DMP e Temperatura na Capacidade de Adsorção

Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) para avaliar a influência das variáveis independentes, pH, temperatura (T) e DMP, na capacidade de adsorção no equilíbrio, do corante RA5G pelo RGC. A Tabela 4.3 apresenta a matriz do delineamento experimental com todos os tratamentos utilizados, mostrando as variáveis na sua forma codificada e não-codificada, e as respostas obtidas para a capacidade de adsorção no equilíbrio.

Tabela 4.3 - Matriz do DCCR apresentando as variáveis independentes codificadas e não-codificadas e os resultados de capacidade de adsorção do corante RA5G.

Experimento	pH	Temperatura (°C)	DMP (mm)	q _e (mg.g ⁻¹)
1	(-1) 3	(-1) 30	(-1) 0,68	37,19
2	(-1) 3	(-1) 30	(+1) 2,03	24,41
3	(-1) 3	(+1) 50	(-1) 0,68	44,17
4	(-1) 3	(+1) 50	(+1) 2,03	40,43
5	(+1) 7	(-1) 30	(-1) 0,68	17,78
6	(+1) 7	(-1) 30	(+1) 2,03	16,94
7	(+1) 7	(+1) 50	(-1) 0,68	15,00
8	(+1) 7	(+1) 50	(+1) 2,03	17,85
9	(-1,68) 1,64	(0) 40	(0) 1,35	55,57
10	(+1,68) 8,40	(0) 40	(0) 1,35	16,40
11	(0) 5	(-1,68) 23	(0) 1,35	18,50
12	(0) 5	(+1,68) 57	(0) 1,35	21,94
13	(0) 5	(0) 40	(-1,68) 0,21	27,25
14	(0) 5	(0) 40	(+1,68) 2,50	17,59
15	(0) 5	(0) 40	(0) 1,35	19,70
16	(0) 5	(0) 40	(0) 1,35	19,84
17	(0) 5	(0) 40	(0) 1,35	17,52

Conforme as condições utilizadas nos experimentos, a capacidade de adsorção do corante RA5G variou entre 15 e 55,57 mg g⁻¹ para os experimentos 7 e 9, respectivamente. A maior resposta do planejamento, experimento 9, foi obtida em pH extremamente ácido. Isso pode ser devido a protonação da superfície do adsorvente em meio ácido, favorecendo a adsorção do corante, que apresenta caráter aniônico. Observa-se também que os pontos centrais apresentaram pequena variação da capacidade de adsorção, indicando uma boa reprodutibilidade do processo.

Avaliando os experimentos 1 e 2, em que verificou-se apenas o efeito do DMP, observa-se uma diminuição da capacidade de adsorção, com o aumento desta variável. A mesma comparação pode ser feita entre os experimentos 3 e 4, e entre os experimentos 13 e 14, inferindo sobre a hipótese de que menores valores de DMP apresentam maiores valores da variável respostas.

Ao se comparar os experimentos 1 e 3 e os experimentos 2 e 4, verifica-se o efeito da variável temperatura. Nas duas comparações, nota-se que o aumento da temperatura ocasiona um aumento na capacidade de adsorção.

A partir dos valores apresentados na Tabela 4.3, foi feita uma regressão múltipla obtendo uma estimativa dos efeitos de cada variável avaliada no processo de adsorção e suas interações. No delineamento experimental realizado, adotou-se um nível de significância de 90% (valor-p < 0,1). Na Tabela 4.4 estão apresentados os coeficientes de regressão e o valor - p para as variáveis consideradas significativas.

Tabela 4.4 - Coeficiente de regressão e níveis de significância para o DCCR considerando a adsorção do corante RA5G pelo RGC em batelada.

Variáveis	Coeficiente de Regressão	Nível de Significância (p-valor)
Termo Independente	19,5705	0,000000
pH (L)	-10,5776	0,000000
pH (Q)	5,8865	0,000007
Temperatura (°C) (L)	1,9733	0,006696
DMP (mm) (L)	-2,2484	0,003277
DMP (mm) (Q)	1,0922	0,092516
pH × Temperatura	-3,1088	0,002362
pH × DMP	2,3190	0,011457
Temperatura × DMP	1,5937	0,055147
$R^2 = 0,98566$		

Após análise da regressão múltipla, obteve-se o modelo representado pela Equação 15, o qual descreve a capacidade de adsorção em função dos parâmetros considerados significativos. Este modelo apresentou um coeficiente de determinação de 0,9857, indicando alta adequação aos dados experimentais.

$$q_e = 19,57 - 10,58pH + 5,89pH^2 + 1,97T - 2,25DMP + 1,09DMP^2 - 3,11pH \times T + 2,32pH \times DMP + 1,59T \times DMP \quad (15)$$

Analisando o gráfico de Pareto ilustrado na Figura 4.8, e a Tabela 4.4, é possível observar que os fatores significativos exercem influência sobre a variável resposta de acordo com uma escala decrescente, representada por: pH (L) < pH (Q) < pH × Temperatura < DMP (L) < Temperatura (L) < pH × DMP < Temperatura × DMP < DMP (Q). Sendo assim, infere-se que o pH é o fator que mais influencia no processo adsorptivo do corante RA5G pelo RGC, enquanto a temperatura é o fator que menos influencia este processo.

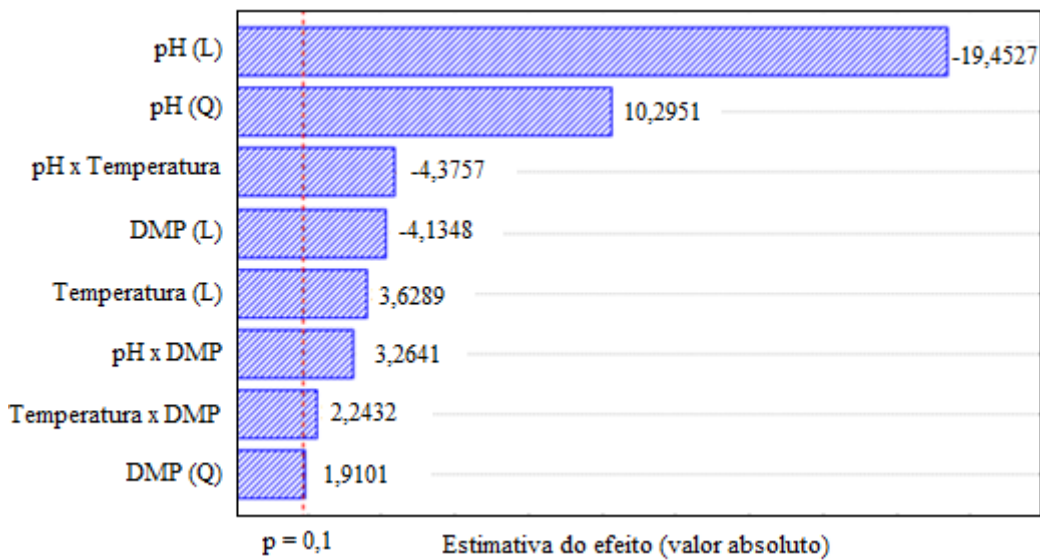


Figura 4.8 - Gráfico de Pareto para a resposta de capacidade de adsorção do corante RA5G pelo RGC.

A Figura 4.9 ilustra as superfícies de respostas e as curvas de nível baseadas na Equação 15.

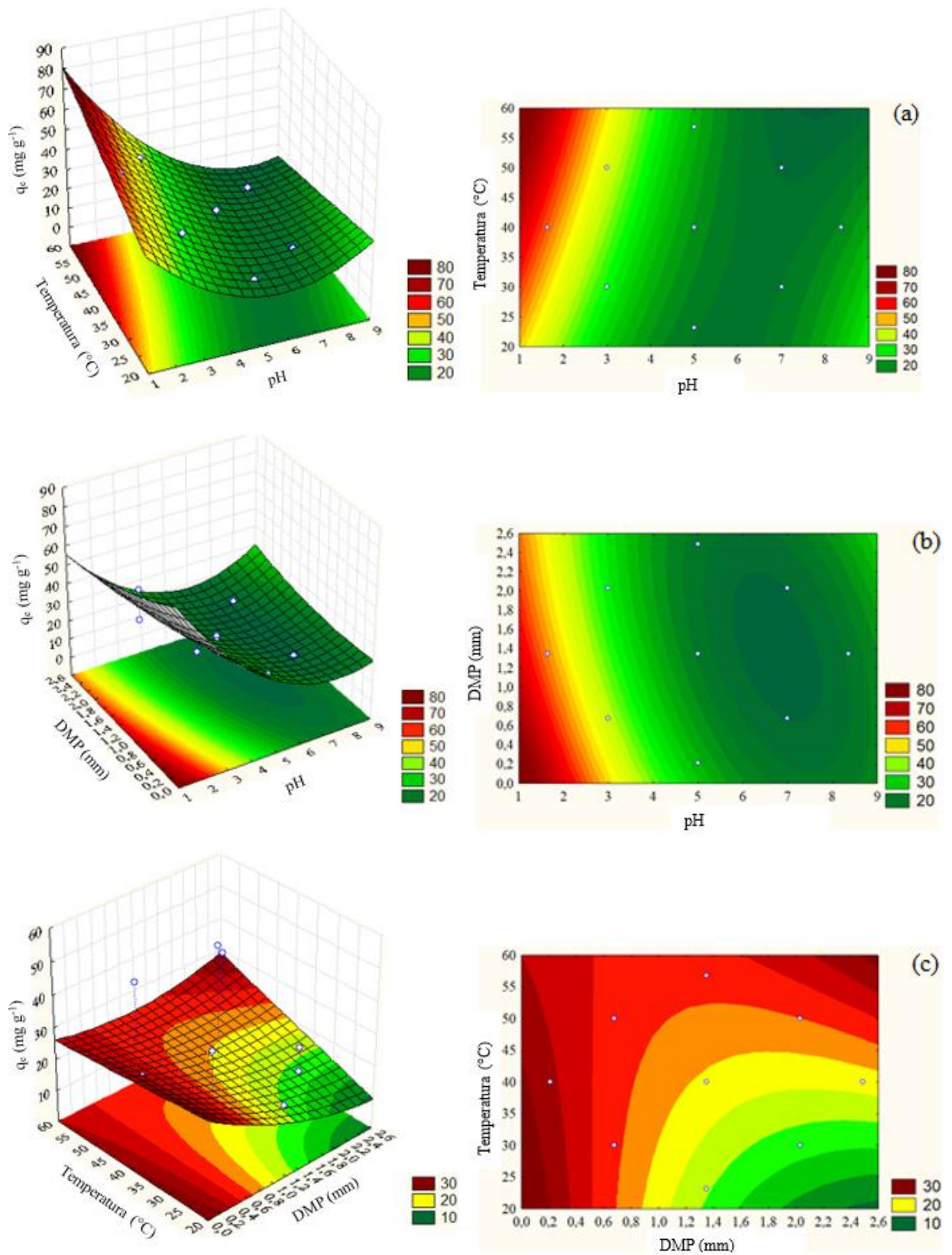


Figura 4.9 - Superfície de resposta e curva de nível para a capacidade de adsorção em função de (a) temperatura e pH, (b) DMP e pH e (c) temperatura e DMP.

Analisando a Figura 4.9 (a), percebe-se que a capacidade de adsorção é favorecida por valores de pH inferiores e por temperaturas acima de 40°C. Quando o DMP e o pH são relacionados na Figura 4.9 (b), os melhores resultados de capacidade de adsorção são alcançados para DMP abaixo do ponto central (1,35 mm) e para valores de pH baixos. Estes resultados são confirmados pelo experimento 9 apresentado na Tabela 4.3, no qual o pH, a temperatura e o DMP utilizados foram de 1,64, 40 °C e 1,35 mm, respectivamente. Para este experimento em questão, encontrou-se o maior resultado para a capacidade de adsorção, dentre os experimentos realizados (55,57 mg g⁻¹).

A Figura 4.9 (c) ilustra a influência da temperatura e do DMP na capacidade de adsorção do corante. Quando estes dois parâmetros são estudados em conjunto, observa-se que, para pequenos valores de DMP, qualquer temperatura, dentro da faixa estudada, retorna altos valores da variável resposta. No entanto, a Figura 4.9 (a,b) mostra que, para os menores valores de DMP, o processo de adsorção é favorecido por baixos valores de pH e pelas maiores temperaturas.

Diante o exposto, é possível inferir que o pH é a variável que exerce maior influência sobre a capacidade de adsorção do corante RA5G e que valores inferiores de pH e DMP, associados a temperaturas acima do ponto central utilizado neste planejamento, trazem melhores resultados para o processo.

O pH possui um papel importante no comportamento do processo de adsorção, pois exerce influência nas cargas superficiais do adsorvente e nos fenômenos de transporte interfacial (ZBAIR *et al.*, 2018). Observa-se na Figura 4.9 (a,b) que a capacidade de adsorção é favorecida em valores de pH reduzidos, inferiores ao valor de pH_{PCZ} de 4,7 encontrado na caracterização do RGC. Em valores elevados de pH (acima do pH_{PCZ}) ocorre uma mudança na carga superficial do material, que tem a sua concentração de prótons reduzida e o surgimento de cargas negativas, ocasionando repulsões eletrostáticas entre o corante, que apresenta caráter aniônico e o adsorvente, desfavorecendo o processo de adsorção. Comportamento semelhante foi encontrado nos trabalhos de Blanco *et al.* (2017), Ooi *et al.* (2017) e Akhouairi *et al.* (2019), que avaliaram a adsorção do corante RA5G utilizando adsorvente polimérico, a adsorção de corante azo em escamas de peixe e a adsorção do corante Preto de Eriocromo T utilizando serragem natural, respectivamente. Todos encontraram melhores resultados em pequenos valores de pH. Os autores atribuíram este aumento à presença de interações eletrostáticas nas condições de pH mais baixas, devido às cargas residuais positivas do adsorvente, favorecendo a interação com o corante carregado negativamente.

O aumento da temperatura pode favorecer o processo de adsorção devido à intensificação da interação química entre os íons do corante e os grupos de superfície do adsorvente ou ao aumento da taxa de difusão intrapartícula dos íons adsorvidos nos poros em temperaturas elevadas (ABOUA *et al.*, 2015). Os trabalhos de Moura *et al.* (2018) e Wakkel, Khiari e Zagrouba (2019) avaliaram a adsorção de corantes têxteis utilizando carvão ativado e resíduo agroindustrial, respectivamente. A eficiência do processo de adsorção dos corantes aumentou com o incremento da temperatura para as duas pesquisas, estando assim em concordância com os resultados relatados no presente trabalho.

Os menores valores de diâmetro de partícula conferem maior área superficial para o material adsorvente, aumentando assim a disponibilidade de sítios para a adsorção, podendo acarretar em melhores taxas de remoção do corante (McCABE *et al.*, 1993). Scheufele *et al.* (2016) estudaram a adsorção do corante RA5G em bagaço de cana, chegando a conclusões semelhantes às do presente trabalho. Os autores concluíram que, valores de pH entre 1 e 2, associados aos menores diâmetros de partícula e temperaturas de solução mais elevadas, poderiam aumentar a taxa de remoção do corante.

Com o intuito de validar o modelo obtido (Eq 16), foram realizados experimentos com combinações de pH, temperatura e DMP diferentes daqueles apresentados na Tabela 4.3, porém, dentro da faixa estudada para cada variável. A Tabela 4.5 apresenta as respostas obtidas experimentalmente e a partir do modelo para a capacidade de adsorção no equilíbrio, assim como o erro entre estas respostas.

Tabela 4.5 - Erro percentual entre as respostas de q_e experimentais e obtidas por meio do modelo.

Experimento	pH	Temperatura (°C)	DMP (mm)	q_e experimental (mg g ⁻¹)	q_e modelo (mg g ⁻¹)	Erro (%)
1	6	30	2,03	14,04	14,74	4,77
2	6	35	2,03	15,42	15,75	2,07
3	2	35	0,68	55,65	53,98	3,1

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 mostraram que, adotando um erro inferior a 5%, o modelo encontrado foi validado. Logo, este modelo pode ser uma alternativa para a predição da variável resposta, desde que sejam fornecidos valores das variáveis independentes dentro da faixa estudada.

4.2.3 Isoterma de Adsorção

A isoterma foi realizada sob condições experimentais que pudessem maximizar o resultado da capacidade de adsorção. Tais condições foram encontradas após maximização do modelo obtido no DCCR (Eq 16), retornando valores de pH, temperatura e DMP de 1,64, 57 °C e 0,21 mm, respectivamente. O experimento realizado com estes valores e nas mesmas condições do delineamento, originou uma capacidade de remoção de 72 mg g⁻¹. Este resultado foi quase 30% maior que o melhor resultado encontrado no DCCR, confirmando que houve uma maximização efetiva. A Figura 4.10 ilustra os dados experimentais da isoterma de adsorção e o ajuste destes dados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros encontrados para estes modelos estão apresentados na Tabela 4.6.

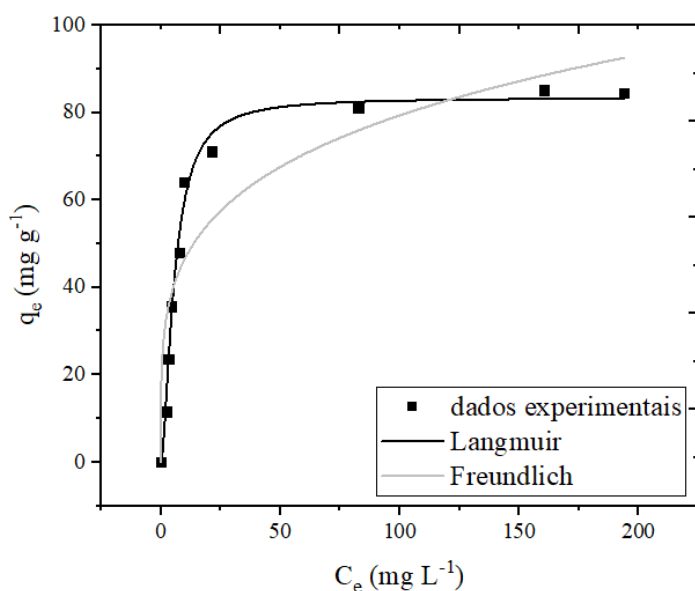


Figura 4.10 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do corante RA5G pelo RGC em batelada e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 4.6 - Parâmetros para os modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção.

Modelo	Parâmetros	Resultados
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	83,4195
	k_L (L mg ⁻¹)	0,0562
	R^2	0,9856
Freundlich	k_F [mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n}]	27,2484
	n	4,3080
	R^2	0,8546

Analisando a Figura 4.10 e a Tabela 4.6 é possível inferir que os dados da isoterma de adsorção foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9856, o que indica um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. A isoterma de Langmuir sugere que o processo de adsorção foi de natureza homogênea e que ocorreu em monocamada. Esse modelo pressupõe que há uma distribuição homogênea dos locais de sorção, sem interações entre as moléculas adsorvidas ou entre os íons. Nesse processo, apenas uma molécula pode ser acomodada em cada local, e a energia de interação entre moléculas adsorvidas é insignificante (RUTHVEN, 1984; HASHEMIAN; SALARI; YAZDI, 2014). Chanzu (2019) e seus colaboradores, avaliaram a capacidade de adsorção dos corantes Vermelho Congo e Verde Malaquita utilizando RGC e, para os dois corantes, os dados da isoterma de adsorção foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir.

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do corante RA5G pelo RGC obtida por meio da isoterma de Langmuir, foi de 83,42 mg g⁻¹, um resultado interessante se comparado a outros adsorventes estudados na literatura, como os apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Condições experimentais e capacidade máxima de adsorção para o corante RA5G utilizando diferentes adsorventes.

Adsorvente	Temperatura (°C)	pH	q_{max} (mg g ⁻¹)	Referência
RGC	57	1,64	83,42	Presente trabalho
Pseudocaule de banana	30	1	16,56	Módenes et al. (2015)
Bagaço de cana-de-açúcar	60	2	19,05	Scheufele et al. (2016)
Bagaço de laranja	40	2	33,28	Fiorentin et al. (2010)
Casca de soja	50	2	72,84	Honorio et al. (2016)
Carvão ativado impregnado com magnetita	50	-	91,60	Melo et al. (2018)
Carvão de <i>Pinus sp.</i> ativado	45	2	112,31	Martins et al. (2013)

Observa-se, na Tabela 4.7, que o RGC apresentou um resultado de q_{max} maior que os outros biossorventes e menor que os carvões ativados citados. Este resultado mostra a relevância do estudo do RGC na adsorção do corante RA5G e seu destaque comparado a outras biomassas. Os carvões ativados podem apresentar um resultado de q_{max} superior, no entanto, o RGC se sobressai por ser uma biomassa abundante, de origem renovável e por não precisar passar por processo de ativação e impregnação, como esses carvões. O uso do RGC como

adsorvente na remoção do RA5G, além de tratar um efluente têxtil, promoveria um destino sustentável e alternativo para esta biomassa.

4.3 Ensaios em Coluna de Leito Fixo

Foram realizados experimentos de adsorção em leito fixo com o intuito de dar continuidade ao estudo do emprego do RGC na adsorção do corante RA5G e aproximá-lo de uma possível aplicação real, visto que, o sistema contínuo é o método utilizado quando trata-se efluentes industriais por meio da adsorção.

Para estudar o comportamento do leito em diferentes condições experimentais, construiu-se curvas de ruptura avaliando o desempenho do leito frente a variação dos parâmetros: pH, vazão de alimentação (Q), temperatura e massa de RGC utilizada. Para todas as curvas, foram calculados os parâmetros de transferência de massa: capacidade dinâmica da coluna (U_i^{lb}) e zona de transferência de massa (ZTM), nas condições experimentais avaliadas.

Nos experimentos de leito fixo utilizou-se uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} de corante e o DMP de 0,21 mm, visto que este originou os melhores resultados nos ensaios em batelada. Além disso, testes realizados com DMP maiores, apresentaram baixa eficiência e ruptura do leito no início do experimento. Os parâmetros pH e temperatura, foram avaliados com o intuito de investigar se valores mais brandos trariam bons resultados para o processo de remoção do corante.

4.3.1. Influência do pH

A influência do pH da solução de corante foi avaliada nos primeiros ensaios realizados na coluna. Foram utilizados valores de 1,64 e 3, ambos abaixo do pH_{PCZ} (4,7). O objetivo destes testes, foi investigar se um valor de pH entre 1,64 e 4,7 originaria bons resultados no processo de remoção do corante. Como pode ser observado na Figura 4.11, o experimento com pH 1,64 apresentou um tempo de ruptura maior e um tempo de exaustão um pouco menor, comparado ao pH 3.

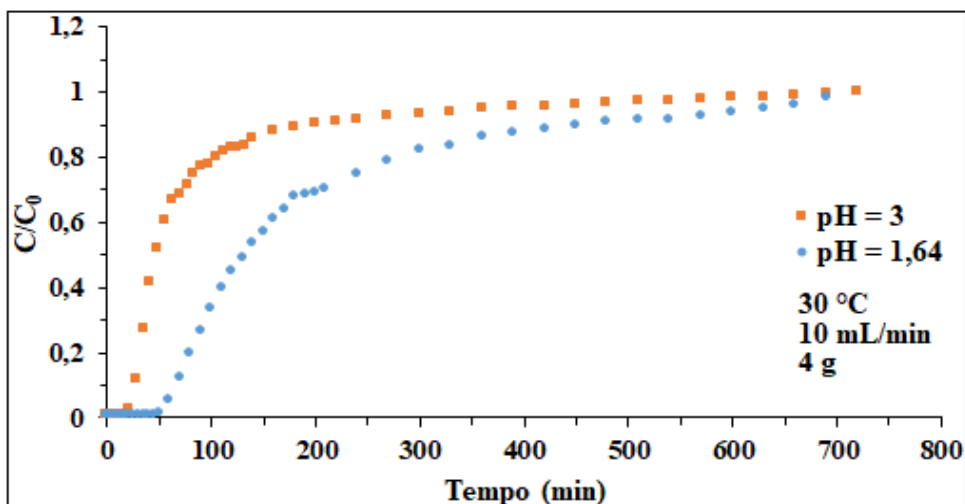


Figura 4.11 - Curva de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q = 10 \text{ mL min}^{-1}$, $m = 4 \text{ g}$, $H_t = 4,5 \text{ cm}$ e $\text{pH} = 1,64$ e 3.

Os parâmetros apresentados na Tabela 4.8, apontam o melhor desempenho do leito fixo, quando utilizado o pH 1,64. O maior valor de U_i^{fb} e o menor valor de ZTM, mostraram que, nas mesmas condições operacionais da coluna, o menor pH proporcionou uma maior remoção do corante, considerando o tempo de ruptura da coluna, confirmando os resultados obtidos nos ensaios em batelada.

Tabela 4.8 - Parâmetros de transferência de massa para a variação do valor do pH.

		U_i^{fb} (mg g^{-1})	ZTM (cm)
pH	1,64	13,96	3,14
	3	4,96	3,49

Resultados semelhantes foram reportados nos trabalhos de Vieira *et al.* (2014) e Vieira *et al.* (2018), que estudaram a capacidade de pérolas de vidro revestidas com quitosana em adsorver diferentes tipos de azo corantes. Nas duas pesquisas, a redução no valor do pH ocasionou um acréscimo no tempo de ruptura e de exaustão, além de um aumento na porcentagem de remoção do corante. Tal resultado foi atribuído a protonação do adsorvente e o consequente aumento das forças eletrostáticas entre as pérolas de vidro e os corantes, que possuíam caráter aniônico.

4.3.2 Influência da Vazão de Alimentação

O estudo da influência da vazão de alimentação da solução de corante, foi realizado por meio da variação deste parâmetro nos valores de 2, 6 e 10 mL min⁻¹. As curvas de ruptura ilustradas na Figura 4.12, mostram que, à medida que a vazão de alimentação do leito é reduzida, ocorre um aumento do ponto de ruptura e do ponto de exaustão.

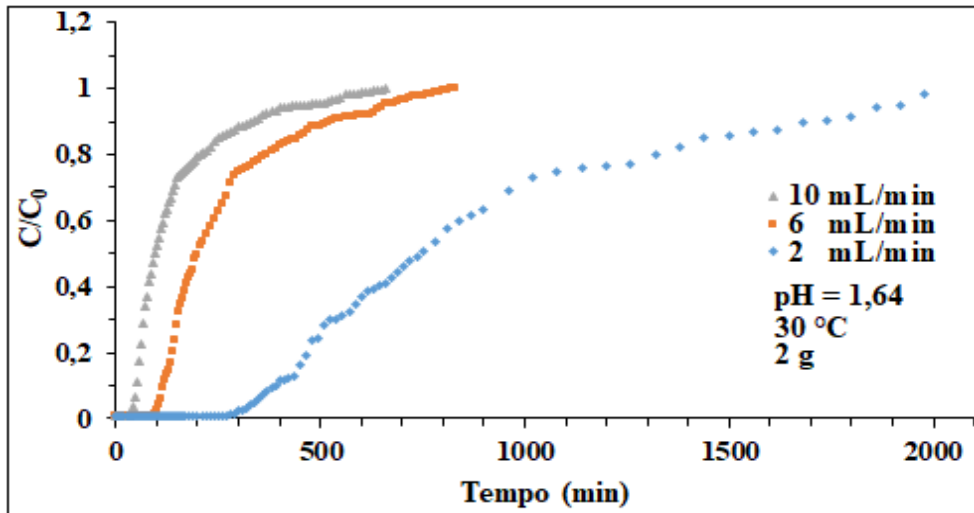


Figura 4.12 – Curva de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$, pH = 1,64, T = 30 °C, m = 2 g, $H_t = 2,25 \text{ cm}$ e Q = 2, 6 e 10 mL min⁻¹.

Os valores de U_i^{tb} , apresentados na Tabela 4.9, aumentaram com a redução da vazão, mostrando que a remoção de corante até o ponto de ruptura tornou-se maior. Na Tabela 4.9, pode-se observar também, que os valores de ZTM são maiores para as maiores vazões.

Tabela 4.9 - Parâmetros de transferência de massa para a variação da vazão de alimentação.

		$U_i^{tb} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	ZTM (cm)
Vazão (mL min ⁻¹)	2	30,80	1,25
	6	27,75	1,36
	10	17,60	1,63

Estes resultados ocorrem devido ao fato de que, quando a vazão aumenta, o tempo de residência da solução no leito diminui, resultando em menor aproveitamento do leito. Conseqüentemente, não há tempo de contato suficiente para o corante se difundir no adsorvente. Supõe-se que existe uma taxa de fluxo operacional ideal para um sistema específico

de adsorvente/adsorvato, no qual o tempo de permanência é suficiente para a adsorção do corante sem resistência externa significativa (GEANKOPLIS, 1993). Como, na vazão de 2 mL min^{-1} , encontra-se a menor ZTM e o maior valor de U_i^{tb} , esta foi considerada a condição operacional que minimizou as resistências de transferência de massa, podendo trazer melhores resultados de remoção para o processo. Resultados semelhantes foram relatados para os estudos em leito fixo na adsorção do corante RA5G em xisto retorcido (LAMBRECHT *et al.*, 2015) e na adsorção do corante azul de metileno em *Luffa cylindrica* (BAHARLOUEI; JALILNEJAD; SIROUSAZAR, 2018).

4.3.3. Influência da Temperatura

Analisou-se a influência da temperatura no processo de adsorção em leito fixo, variando este parâmetro nos valores de 30 e 57 °C. As curvas de ruptura, ilustradas na Figura 4.13, representam claramente a vantagem da utilização da maior temperatura, a qual ocasionou um tempo de ruptura muito maior e um tempo de exaustão semelhante ao atingido por meio da temperatura de 30 °C, alcançando assim, uma área maior sobre a curva e conseqüentemente uma maior capacidade de adsorção.

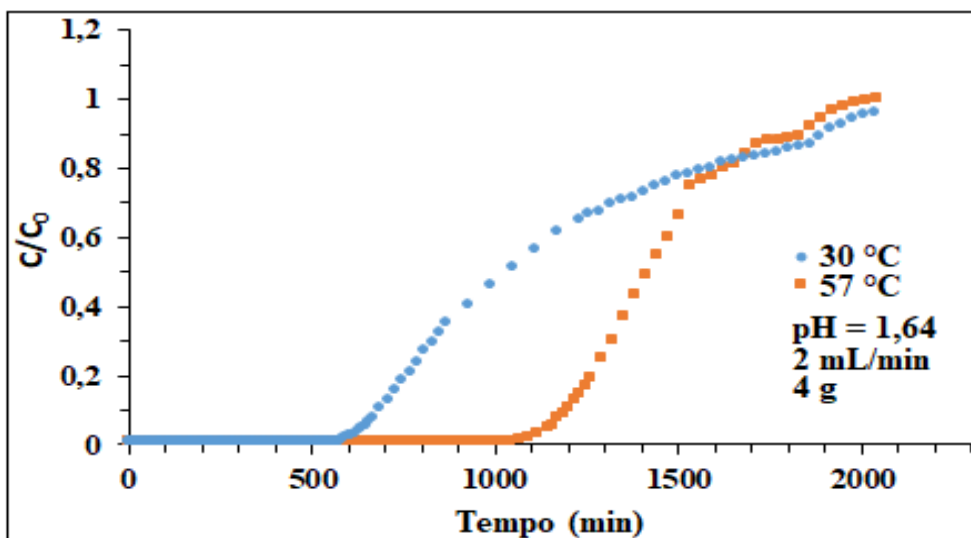


Figura 4.13 - Curva de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH} = 1,64$, $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $m = 4 \text{ g}$, $H_t = 4,5 \text{ cm}$ e $T = 30$ e 57 °C .

O aumento da temperatura de 30 °C para 57 °C ocasionou uma melhora na separação do corante, apresentando um valor de U_i^{tb} significativamente maior e uma ZTM duas vezes menor que os valores encontrados para 30 °C, como pode ser visto na Tabela 4.10. Este

comportamento confirma os resultados obtidos nos experimentos em batelada e, como dito anteriormente, pode ser devido ao aumento da taxa de difusão intrapartícula e aumento da interação química entre o corante e o adsorvente, em temperaturas elevadas (ABOUA *et al.*, 2015).

Tabela 4.10 - Parâmetros de transferência de massa para a variação da temperatura.

		U_i^{tb} (mg g ⁻¹)	ZTM (cm)
Temperatura	30	29,72	1,98
(°C)	57	52,85	0,97

4.3.4. Influência da Massa de Adsorvente

Para estudar a influência da massa de adsorvente sobre o desempenho da coluna, foram realizados testes com 2 e 4 g de adsorvente no leito fixo, sendo mantidas as melhores condições operacionais obtidas anteriormente, ou seja, o pH de 1,64, a vazão de 2 mL min⁻¹ e a temperatura de 57 °C. Nota-se, na Figura 4.14, que o tempo de ruptura para a massa de 4 g é maior que o dobro do tempo encontrado para 2 g, e que o tempo de exaustão também aumentou com o acréscimo da massa.

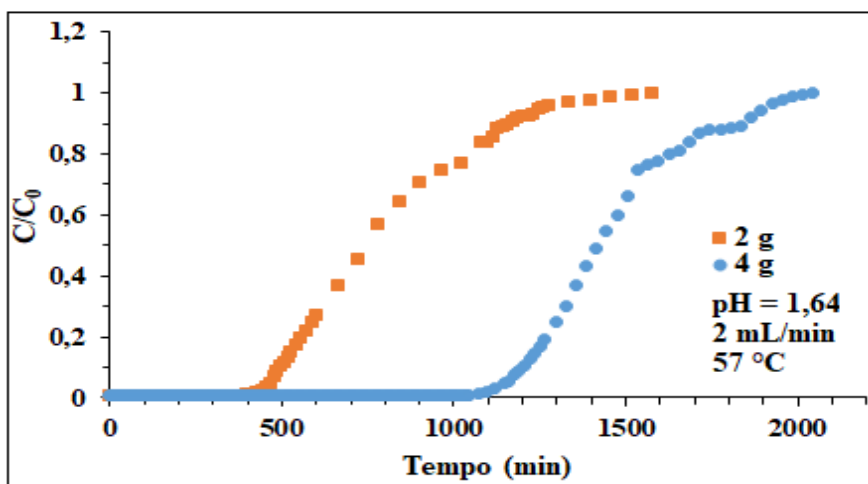


Figura 4.14 - Curva de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: $C_0 = 100$ mg g⁻¹, pH = 1,64, $Q = 2$ mL min⁻¹, $T = 57$ °C, $m = 2$ e 4 g e $H_t = 2,25$ e 4,5 cm.

Na Tabela 4.11, estão apresentados os parâmetros de transferência de massa para a variação de quantidade de adsorvente na coluna.

Tabela 4.11 - Parâmetros de transferência de massa para a variação da massa de adsorvente.

		H_t (cm)	U_i^{tb} (mg g ⁻¹)	ZTM (cm)
Massa de	2	2,25	42,89	0,93
RGC (g)	4	4,5	52,85	0,97

De acordo com a Tabela 4.11, o valor de U_i^{tb} para o leito com 4 g de adsorvente é superior ao valor encontrado para o leito com 2 g, indicando uma maior quantidade de corante retida até o ponto de ruptura. Isso ocorre devido a maior quantidade de partículas presentes na massa de 4 g, aumentando o tempo de contato para a adsorção do corante.

O leito com 2 g de RGC, corresponde a uma altura total de adsorvente (H_t) de 2,25 cm, ao passo que, o leito com 4 g possui uma altura de 4,5 cm. Levando em consideração a altura de adsorvente no leito e outros dados apresentados na Tabela 4.11, é possível dizer que a massa de 4 g resultou em um valor de ZTM relativamente menor e em uma considerável altura de leito utilizável, uma vez que de 4,5 cm de altura, 0,97 cm foi zona de transferência de massa e 3,53 cm de altura útil (H_u). Estes resultados indicam que a maior massa de adsorvente levou a um melhor desempenho dos parâmetros da coluna de leito fixo. Resultados similares foram encontrados nos trabalhos de Chanzu *et al.* (2019) e Aichour *et al.* (2019), que estudaram a adsorção de corantes têxteis utilizando RGC e casca de frutos cítricos, respectivamente. Ambos encontraram melhores resultados dos parâmetros de transferência de massa para os experimentos com maior quantidade de adsorvente no leito.

Tendo em vista as análises realizadas para a influência de diferentes variáveis no processo contínuo de adsorção do corante RA5G pelo RGC, pode-se inferir que o leito fixo apresentou um melhor desempenho, considerando os parâmetros de transferência de massa, nas seguintes condições operacionais: pH de 1,64, vazão de 2 mL min⁻¹, temperatura de 57 °C e massa de adsorvente de 4 g. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados nos ensaios em batelada para as variáveis pH e temperatura. Isso mostra que, respostas obtidas para estas variáveis após otimização em condições de batelada, podem ser utilizadas diretamente nas aplicações em sistemas contínuos em leito fixo.

4.3.5 Efeito de Variáveis de Entrada no Desempenho do Leito Fixo

Buscando encontrar um modelo capaz de representar a adsorção em leito fixo e o efeito de diferentes variáveis de entrada e de suas interações no processo, realizou-se um planejamento fatorial completo, para a remoção do corante RA5G, utilizando RGC como adsorvente. Para a

realização do planejamento, utilizou-se como variáveis independentes a temperatura, a massa de adsorvente e a vazão de alimentação da coluna. A variável resposta utilizada foi o tempo útil (t_u), obtido a partir dos ensaios experimentais de adsorção.

A matriz do delineamento experimental com todos os tratamentos utilizados, apresentando as variáveis codificadas e não-codificadas e as respostas obtidas para o tempo útil, está exposta na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Matriz do planejamento experimental apresentando as variáveis independentes codificadas e não-codificadas e os resultados de tempo útil do leito (pH = 1,64 e $C_0 = 100 \text{ mg g}^{-1}$).

Experimento	Temperatura (°C)	Massa (g)	Vazão (mL min ⁻¹)	t_u (min)
1	(-1) 30	(-1) 2	(-1) 2	336,13
2	(+1) 57	(-1) 2	(-1) 2	460,53
3	(-1) 30	(+1) 4	(-1) 2	675,82
4	(+1) 57	(+1) 4	(-1) 2	1078,41
5	(-1) 30	(-1) 2	(+1) 10	14,67
6	(+1) 57	(-1) 2	(+1) 10	72,85
7	(-1) 30	(+1) 4	(+1) 10	59,25
8	(+1) 57	(+1) 4	(+1) 10	213,00

De acordo com as condições utilizadas nos experimentos, o maior resultado de tempo útil foi alcançado no experimento 4 e o menor resultado no experimento 5, com valores de 1078,41 e 14,67 min, respectivamente. A maior resposta do planejamento foi obtida utilizando a menor vazão de alimentação e os maiores valores de temperatura e massa de adsorvente, enquanto a menor resposta veio da maior vazão e dos menores valores de temperatura e massa. Este comportamento pode ser devido ao fato de que para menores vazões e maiores quantidades de massa de adsorvente, o tempo de contato entre corante e adsorvente se torna maior, tornando o desempenho da coluna mais efetivo (FIORENTIN *et al.*, 2015; BAHARLOUEI; JALILNEJAD; SIROUSAZAR, 2018). O aumento da temperatura eleva a interação química entre o RGC e o corante RA5G (ABOUA *et al.*, 2015). Assim, uma mesma massa adsorveria uma maior quantidade de corante, prolongando o tempo útil da coluna.

Com base nos valores apresentados na Tabela 4.12, foi realizada uma regressão múltipla (valor-p < 0,1), obtendo uma estimativa dos efeitos de cada variável avaliada no processo de

adsorção em leito fixo e suas interações. Na Tabela 4.13 estão apresentados os coeficientes de regressão e o valor - p para as variáveis consideradas significativas.

Tabela 4.13 - Coeficientes de regressão e níveis de significância para o planejamento fatorial completo, considerando a adsorção do corante RA5G pelo RGC em leito fixo.

Variáveis	Coefficiente de Regressão	Nível de Significância (p-valor)
Termo Independente	363,833	0,002
Vazão	-273,890	0,091
Massa	142,788	0,032
Temperatura	92,365	0,006696
Vazão × Massa	-96,605	0,083
$R^2 = 0,9638$		

O modelo representado pela Equação 16, foi obtido após análise da regressão múltipla. O modelo em questão, descreve o tempo útil da coluna de leito fixo em função dos parâmetros considerados significativos para o processo. O mesmo, apresentou um coeficiente de determinação de 0,9638, apontando uma boa capacidade em descrever os dados experimentais.

$$t_u = 363,83 + 92,37 \times T + 142,79 \times massa - 273,89 \times vazão - 96,61 \times massa \times vazão \quad (16)$$

O gráfico de Pareto está ilustrado na Figura 4.15, nele é possível observar as estimativas dos efeitos para cada variável significativa do processo de separação. Analisando a Figura 4.15 e a Tabela 4.13, é possível observar que os fatores significativos exercem influência sobre a variável resposta de acordo com uma escala decrescente, representada por: vazão < massa < temperatura < vazão × massa. Sendo assim, é possível dizer que a vazão é a variável que exerce maior influência sobre o tempo útil da coluna, enquanto a temperatura é o fator que menos influencia.

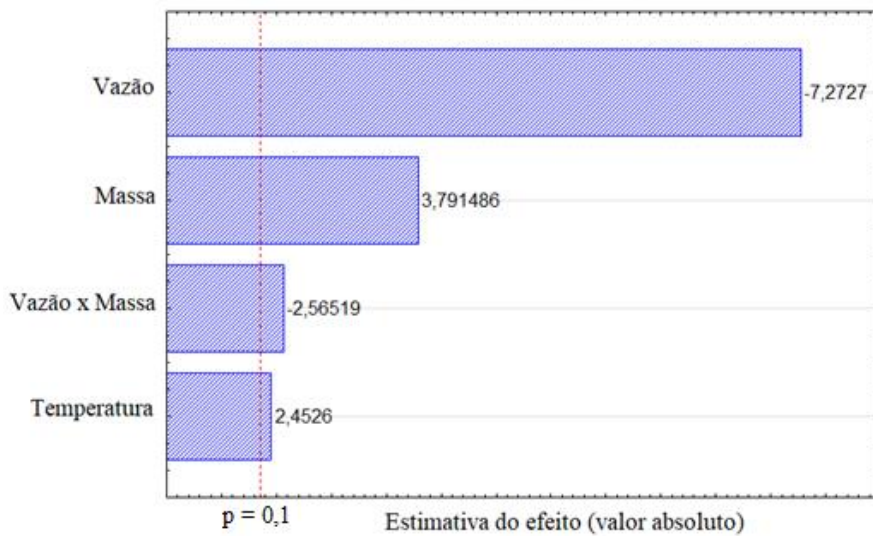


Figura 4.15 - Gráfico de Pareto para a resposta de tempo útil da coluna na adsorção do corante RA5G pelo RGC.

As curvas de nível baseadas na Equação 16, estão ilustradas na Figura 4.16.

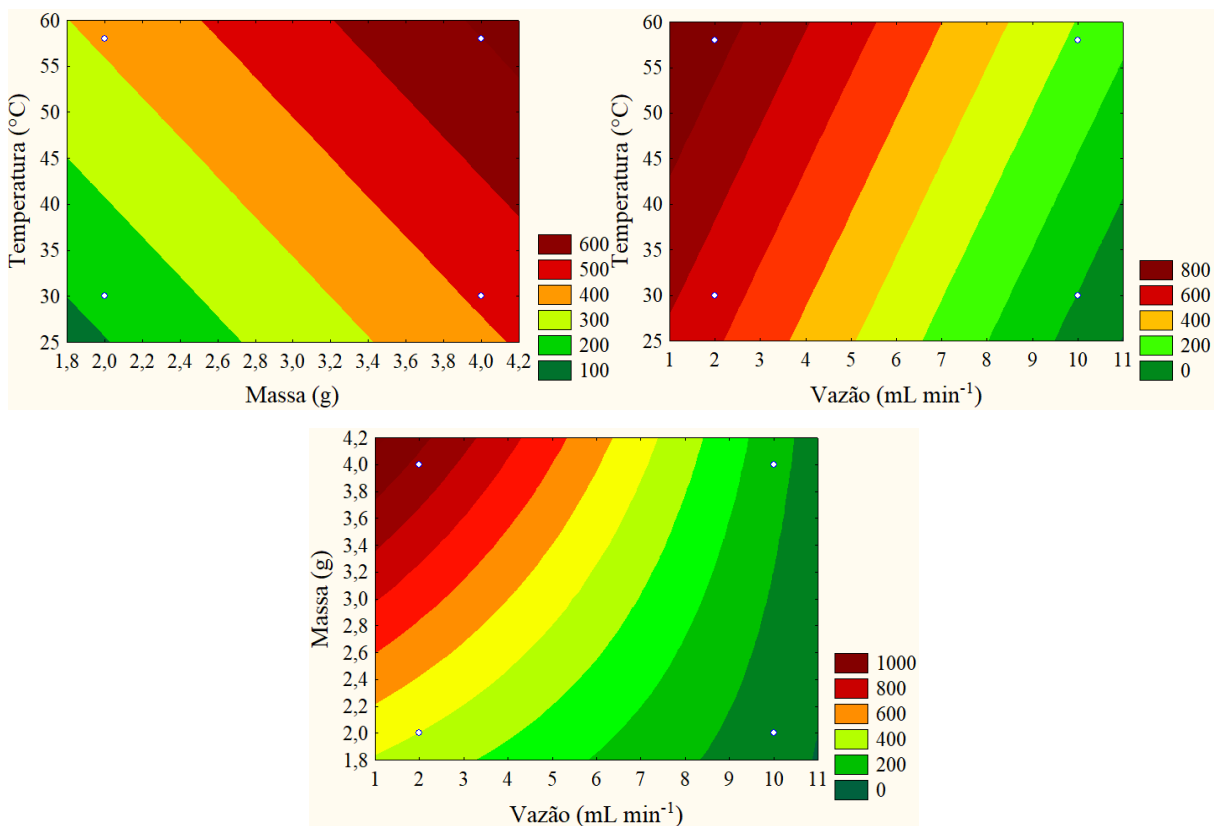


Figura 4.16 - Curvas de nível para o tempo útil em função da (a) temperatura e massa, (b) temperatura e vazão e (c) massa e vazão.

Analisando a Equação 16 e a Figura 4.15, é possível inferir que a vazão é a variável que exerce maior influência sobre o tempo útil da coluna e que este é favorecido pelo aumento da temperatura e da massa, e pela redução da vazão. O trabalho de Baharlouei, Jalilnejad e Sirousazar (2018) utilizou um planejamento experimental para investigar a adsorção em leito fixo do corante azul de metileno em adsorvente lignocelulósico, chegando em resultados semelhantes aos do presente trabalho.

Para validação do modelo obtido (Eq 16), foram realizados experimentos com combinações de temperatura, massa e vazão diferentes daqueles apresentados na Tabela 4.12, porém, dentro da faixa estudada para cada variável. A Tabela 4.14 apresenta as respostas obtidas experimentalmente e a partir do modelo para o tempo útil, assim como o erro entre estas respostas.

Tabela 4.14 - Erro percentual entre as respostas de t_u experimentais e obtidas por meio do modelo.

Experimento	Temperatura (°C)	Massa (g)	Vazão (mL min ⁻¹)	t_u experimental (min)	t_u modelo (min)	Erro (%)
1	44	2	2	376,8	398,3	5,4
2	30	2	4	169,2	187,2	9,6

Os resultados apresentados na Tabela 4.14 mostraram que, adotando um erro inferior a 10%, o modelo encontrado foi validado. Logo, este modelo pode ser uma alternativa para a predição da variável resposta, desde que sejam fornecidos valores das variáveis independentes dentro da faixa estudada.

4.3.6. Isoterma de Adsorção em Leito Fixo

Para obtenção da isoterma de adsorção em leito fixo, foram construídas curvas de ruptura variando a concentração de alimentação do leito e fixando o pH em 1,64, a temperatura em 57 °C e a vazão em 2 mL min⁻¹, por terem sido as melhores condições encontradas anteriormente. A massa de adsorvente foi fixada em 2 g, pois a massa de 4 g (melhor resultado nos testes anteriores) demandaria um tempo muito longo para os experimentos realizados em baixas concentrações de corante, inviabilizando a sua realização. As curvas de ruptura para a variação da concentração estão ilustradas na Figura 4.17.

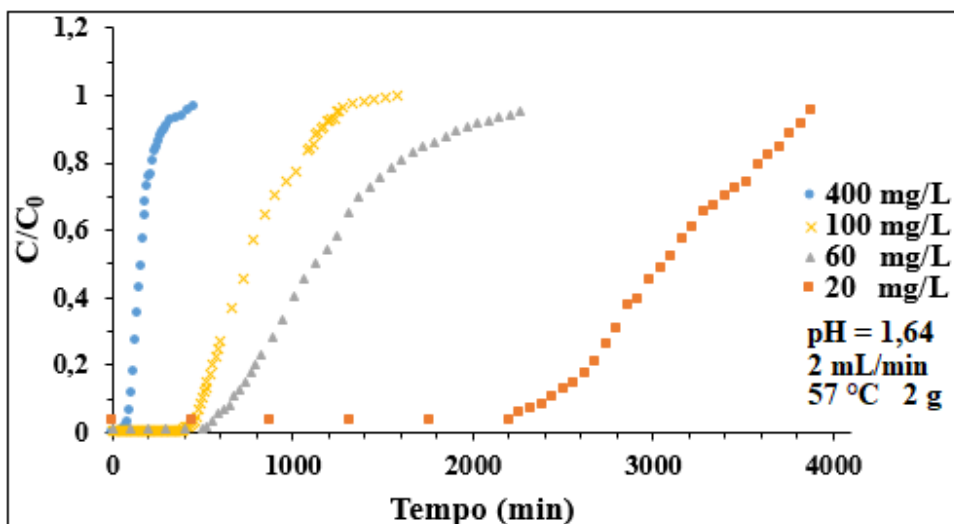


Figura 4.17 - Curvas de ruptura para a adsorção do corante RA5G pelo RGC nas condições: pH = 1,64, $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 57 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 2 \text{ g}$ e $C_0 = 20, 60, 100, 400 \text{ mg g}^{-1}$.

Analisando a Figura 4.17, é possível inferir que, quanto menor a concentração, maiores são os tempos de ruptura e de exaustão, apresentando assim, um melhor desenvolvimento do leito. Isso pode ocorrer devido ao fato de que, quanto menor a concentração de contaminante que alimenta o leito, maior vai ser o tempo necessário para que as partículas do adsorvente fiquem saturadas com o adsorvato. À medida que a concentração de corante aumenta, a taxa de carregamento de adsorvato aumenta, levando à saturação dos locais de adsorvente muito mais cedo (GOEL *et al.*, 2005). Este mesmo fenômeno é considerado comum em trabalhos que estudaram adsorção em leito fixo, visto que foi observado para diferentes combinações de adsorvente e adsorvato (OTHMAN; RODDIK; SNOW, 2000; PURKAIT; DASGUPRA, 2005; SANTHY e SEVALPATHY, 2006; OSTROSKI *et al.*, 2011; VIEIRA *et al.*, 2018; AICHOUR *et al.*, 2019).

A partir das curvas de ruptura construídas sob diferentes concentrações de alimentação do leito fixo, foram obtidos os dados experimentais de equilíbrio. Com estes dados, foi possível calcular a quantidade de corante removida até a saturação da coluna (q_e), utilizando a Equação 13. Na Tabela 4.15, estão apresentados os resultados de q_e para cada concentração de alimentação da coluna.

Tabela 4.15 - Capacidade de adsorção no equilíbrio para diferentes concentrações de alimentação, em coluna de leito fixo.

C (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
20	63,44
60	68,36
100	73,28
400	73,22

Observa-se, na Tabela 4.15, que a capacidade de adsorção no equilíbrio, não sofre uma variação significativa frente a grande mudança na concentração de alimentação. Este comportamento é vantajoso, visto que, mesmo para concentrações muito baixas ou muito elevadas, o leito consegue, de certa forma, manter o seu resultado de remoção do corante. Com os dados apresentados na Tabela 4.15, foi construído o gráfico da isoterma de adsorção dinâmica e seus dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, ilustrado na Figura 4.18. Os parâmetros encontrados para estes modelos estão apresentados na Tabela 4.16.

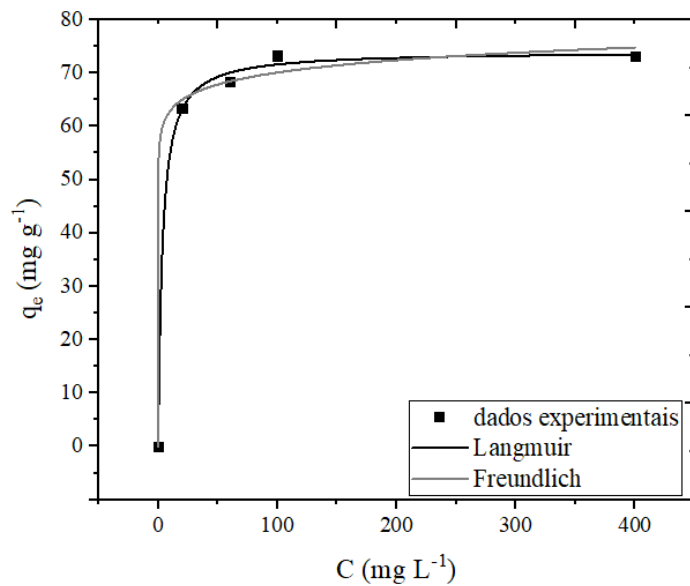


Figura 4.18 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do corante RA5G pelo RGC em leito fixo e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 4.16 - Parâmetros para os modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção em leito fixo.

Modelo	Parâmetros	Resultados
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	74,1034
	k_L (L mg ⁻¹)	0,2884
	R^2	0,9985
Freundlich	k_F [mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n}]	56,4586
	n	21,2947
	R^2	0,9962

Analisando a Figura 4.18 e a Tabela 4.16 é possível inferir que os dados da isoterma de adsorção dinâmica obtiveram um bom ajuste tanto pelo modelo de Langmuir quanto pelo modelo de Freundlich, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9985 e 0,9962, respectivamente. O comportamento da isoterma em leito fixo foi similar ao comportamento em batelada, apresentando uma adsorção favorável.

Como dito anteriormente, o modelo de Langmuir sugere que o processo de adsorção foi de natureza homogênea e que ocorreu em monocamada (quimissorção) (RUTHVEN, 1984). Já o modelo de Freundlich, considera a adsorção em camadas sobrepostas (multicamadas), ou seja, considera que a adsorção ocorre de forma física (fisissorção). Diante o exposto, pode-se dizer que a adsorção do corante RA5G pelo RGC em leito fixo, ocorreu tanto de forma química quanto física.

A Tabela 4.16, mostra que, para as condições em leito fixo utilizadas, a capacidade máxima de adsorção obtida por meio do modelo de Langmuir foi de 74,10 mg g⁻¹. Este valor foi próximo, porém inferior, ao encontrado nos experimentos em batelada (83,42 mg g⁻¹) e isto pode ter ocorrido devido aos caminhos preferenciais que ocorrem nos experimentos em leito fixo. Estes caminhos podem fazer com que uma certa quantidade do biossorvente não entre efetivamente em contato com o corante, fazendo com que sua capacidade de remoção seja reduzida. Os resultados próximos entre batelada e leito fixo, indicam que os testes em batelada são um caminho interessante para tentar prever o comportamento do sistema contínuo.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou a adsorção do corante RA5G pelo adsorvente RGC em sistema de batelada e em coluna de leito fixo. A caracterização do adsorvente, mostrou que o RGC é um material que possui alta heterogeneidade no tamanho de suas partículas, sendo que 34% concentraram-se na faixa entre 1 e 1,7 mm. O material também apresentou superfície irregular com presença de poros, além de possuir uma variedade de grupos funcionais em sua superfície que podem estar envolvidos no processo de adsorção. O pH_{PCZ} encontrado foi de 4,7 e este, juntamente com os ensaios experimentais, apontou que as melhores condições de adsorção são em valores de pH ácidos.

Os dados da cinética de adsorção em batelada apresentaram um melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo pode ser controlado pela quimissorção. Por meio do DCCR, foi constatado que maiores valores de temperatura, associados a menores valores de pH e DMP, poderiam maximizar a capacidade de remoção do corante, e que o pH foi a variável que exerceu maior influência sobre o processo. Com a realização do planejamento encontrou-se um modelo que apresentou boa reprodutibilidade dos dados experimentais, sendo este validado considerando um erro inferior à 5%, podendo assim, ser uma alternativa para predição dos resultados de capacidade de adsorção em batelada dentro das faixas estudadas para as variáveis independentes.

O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados encontrados para a isoterma de adsorção em batelada, chegando a uma capacidade máxima de adsorção igual a $83,42 \text{ mg g}^{-1}$, valor este, que se destacou entre outros encontrados na literatura para a remoção do corante RA5G utilizando biossorventes. O modelo em questão pode indicar a possível formação de monocamadas no processo adsorptivo.

Os experimentos em leito fixo, juntamente com o planejamento realizado para a adsorção em coluna, mostraram que, menores vazões de alimentação e maiores valores de temperatura e massa de adsorvente, resultaram em um melhor desempenho da coluna, apresentando maiores valores de t_u e de U_i^{tb} e menores valores de ZTM, favorecendo assim o processo de adsorção. O modelo obtido para as condições de leito fixo, mostrou que a vazão foi a variável que exerceu maior influência sobre o processo. O mesmo foi validado com um erro inferior a 10%, apresentando boa adequação aos dados experimentais. Assim, tal modelo poderia ser utilizado para prever valores t_u para a adsorção do corante RA5G pelo RGC em leito fixo, considerando apenas valores das variáveis independentes dentro do intervalo utilizado no planejamento.

Os dados de equilíbrio obtidos por meio das curvas de ruptura para o leito fixo, obtiveram um bom ajuste tanto para o modelo de Langmuir quanto para o modelo de Freundlich. Este resultado pode sugerir que, a adsorção do corante RA5G em coluna de leito fixo, ocorreu tanto por adsorção química quanto por adsorção física.

O RGC se mostrou como um bom material para ser utilizado na adsorção do corante RA5G, diante dos bons resultados apresentados em comparação com outros biossorventes e levando em consideração, também, a sua alta disponibilidade, seu baixo custo, além de ser uma alternativa tecnológica de destino para essa biomassa e de tratamento para efluentes contendo o corante RA5G.

Como perspectiva para trabalhos futuros, sugere-se a realização dos ensaios de adsorção utilizando um efluente têxtil real, contendo o corante estudado. Os resultados para o efluente real poderão então, ser comparados aos resultados obtidos utilizando o efluente simulado, podendo ser realizada uma avaliação do efeito da presença de outros contaminantes no efluente real, na remoção do corante RA5G. Também, sugere-se o estudo da dessorção, aumento de escala e destinação do biossorvente após sua utilização. Com isso, o estudo se tornaria mais próximo de uma possível aplicação industrial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDI, N.; ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; BEREZ, A.; JRAD, A.; SCHÄFER, G.; GHAZI, M.; SEMHI, K.; TRABELSIAVADI, M. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *Journal of Cleaner Production* 86, p. 432-440, 2015.

ABOUA, K. N.; YOBOUET, Y. A.; YAO, K. B.; GONÉ, D. L.; TROKOUREY, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macore fruit. *Journal of Environmental Management* 156, p. 10-14, 2015.

AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 170, p. 154–161, 2011.

AICHOOR, A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; ZUKI, F. B. M.; AROUA, M. K.; IBBORA, C. V. Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 103409, 2019.

AKHOUIRI, S.; OUACHTAK, H.; ADDI, A. A.; JADA, A.; DOUCH, J. Natural Sawdust as Adsorbent for the Eriochrome Black T Dye Removal from Aqueous Solution. *Water Air Soil Pollution* 230: 181, 2019.

AKSU, Z., CAGATAY, S. S. Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems. *Separation and Purification Technology* 48, pp. 24-35. 2006.

ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C. Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: isotherm study in single and binary systems. *Journal Environmental Management* 164, p. 86–93, 2015.

AL-DEGS, Y.S., EL-BARGHOUTH, M.I., EL-SHEIKH, A.H., WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v.77, p.16-23, 2008.

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology* 99, p. 1664-1671, 2008.

ALIYU, S., BALA, M., 2011. Brewer's spent grain: a review of its potentials and applications. *African Journal of Biotechnology* 10, 324-331. doi: 10.5897/AJBx10.006.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.; ROSA, M.; DURÁN, N.; Tratamento de efluentes por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, 2004.

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A. *Biotecnologia Industrial: Biotecnologia Na Produção De Alimentos*, Blücher, São Paulo, 2001.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; AREGBESOLA, O. A.; ADEDEJI, M. A. Moisture sorption isotherms of sorghum malt at 40 and 50 °C. *Journal of Stored Products Research* 42, p. 290–301, 2006.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.

BABU J.; MURTHY, Z. V. P. Treatment of textile dyes containing wastewaters with PES/PVA thin film composite nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 183, p. 66–72, 2017.

BABU, B. R.; PARANDE, A. K., RAGHU, S.; KUMAR, T. P. Cotton Textile processing: waste generation and effluent treatment. *The Journal of Cotton Science*, v. 11, n. 3, p. 141-153, 2007.

BAHARLOUEI, A.; JALILNEJAD, E.; SIROUSAZAR, M. Fixed-bed column performance of methylene blue biosorption by *Luffa cylindrica*: statistical and mathematical modeling. *Chemical Engineering Communications*, v. 205, p. 1537-1554, 2018.

BALOGUN, A. O.; SOTOUDEHNIAKARANI, F.; McDONALD, A. G. Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 127, p. 8-16, 2017.

BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2001.

BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A. Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments. *Adsorption*, v.6, p. 219-228. 2000.

BHATTI, H. N.; SADAF, S.; ALEEM, A. Treatment of textile effluents by low cost wastes: batch biosorption study. *Journal of Animal & Plant Sciences* 25 (1), p. 284–289, 2015.

BILAL, M.; ASGHER, M.; IQBAL, M.; HU, H.; ZHANG, X. Chitosan beads immobilized manganese peroxidase catalytic potential for detoxification and decolorization of textile effluent. *International Journal of Biological Macromolecules* 89, p. 181–189, 2016.

BLANCO, S. P. D. M.; SCHEUFELE F. B.; MÓDENES A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MARIN, P.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 307, p. 466-475, 2017.

BORBA, C.E., DA SILVA, E.A., FAGUNDES-KLEN, M.R., KROUMOV, A.D., GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution, *Journal of Hazardous Materials*, v.152, n.1, p.366–372, 2008.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. *Annals of mathematical statistics*, v. 28, n. 1, p. 195-241, 1987.

CARDOSO, N. F. Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS, 2012.

CHANZU, H. A.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. Brewers' spent grain in adsorption of aqueous Congo Red and malachite Green dyes: Batch and continuous flow systems. *Journal of Hazardous Materials* 380: 120897, 2019.

CHRISTIE, R. M. *Colour Chemistry*, 2nd edition. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2015.

CONTRERAS, E.; SEPÚLVEDA, L.; PALMA, C. Valorization of Agroindustrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. *International Journal of Chemical Engineering* 2012, 9 pages, 2012.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, p. 1061-1085, 2006.

CUI, H.; FU, M.; YU, S. WANG, M. K. Reduction and removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified byproducts of beer production. *Journal of Hazardous Materials* v. 186, p. 1625-1631, 2011.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.93, p.135-224, 2001.

DEGERMENCI, G. D.; DEGERMENCI N.; AYVAOGLU, V.; DURMAZ, E.; ÇAKIR, D.; AKAN, E. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Cleaner Production* 225, p. 1220-1229, 2019.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.167, p.1–9, 2009.

DONG, Y. e LIN, H. Competitive adsorption of Pb(II) and Zn(II) from aqueous solution by modified beer lees in a fixed bed column. *Process Safety and Environmental Protection* III, p. 263-269, 2017.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n.2, p. 616-645, 2009.

FERRAZ, A. I.; AMORIM, C.; TAVARES, T.; TEIXEIRA, J. A. Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12, p. 1591-1602, 2015.

FIORENTIN, L. D.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; MANENTI, D. R.; BORBA, C. E. Biosorption of the Reactive Blue 5G Dye in a Fixed Bed Column Packed with Orange Bagasse: Experimental and Mathematical Modelling. *Separation Science and Technology* 50 (15), p. 2267-2275, 2015.

FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, 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 equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 68-77, 2010.

FONTANA, I. B.; PETERSON, M.; CECHINEL, M. A. P. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* v. 6, p. 660-670, 2018.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 124, p. 329-336, 2016(a).

FONTANA, K. B.; LENZI, G. G.; WATANABE, E. R. L. R.; LENZI, E. K.; PIETROBELLI, J. A. M. T.; CHAVES, E. S. Biosorption and Diffusion Modeling of Pb(II) by Malt Bagasse. *International Journal of Chemical Engineering* 2016, 11 pages, 2016(b).

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

GEANKOPLIS, C. J., *Transport Process and Unit Operations*. Third edition. PTR Prentice Hall, USA (1993).

GEÇGEL, Ü.; ÜNER, O.; GÖKARA, G.; BAYRAK, Y. Adsorption of cationic dyes on activated carbon obtained from waste *Elaeagnus* stone. *Adsorption Science & Technology* 34, p. 512-525, 2016

GERÇEL, Ö.; ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; GERÇEL, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied Surface Science* 253, p. 4843–4852, 2007.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2014.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 125, p. 211-220, 2005.

GOKHALE, S. V.; JYOTI, K. K.; LELE, S. S. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 735-743, 2009.

GOMES, C. S., PICCIN, J. S., GUTTERRES, M., 2016. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. *Process Safety and Environmental Protection* 99, 98-106. doi: 10.1016/j.psep.2015.10.013.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1982.

GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis, Química Nova 23, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management 90, p. 2313-2342, 2009.

HASHEMIAN, S.; SALARI, K.; YAZDI, Z. A. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, p. 1892-1900, 2014.

HETHNAWI, A.; NASSAR, N. N.; MANASRAH, A. D.; VITALE, G. Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column. Chemical Engineering Journal 320, p. 389–404, 2017.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics, v. 59, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry 34, p. 451–465, 1999.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, J. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management 182, p. 351-366, 2016.

HONORIO, J. F.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; CAMPOS, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R. Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics, equilibrium and influencing factors. Water Science & Technology 73, p. 1166-1174, 2016.

HUNGER, Klaus (Editor). Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Editora Wiley-VCH, p.4, 2003.

IQBAL, M.; ABBAS, M.; NISAR, J.; NAZIR, A. Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: A review. *Chemistry International* 5(1), p. 1–80, 2019.

IQBAL, M.; NISAR, J. Cytotoxicity and mutagenicity evaluation of gamma radiation and hydrogen peroxide treated textile effluents using bioassays. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, p. 1912–1917, 2015.

JUCHEN, P. T.; PIFFER, H. H.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; PALÁCIO, S. M.; ZANETTE, J. C. Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, p. 7111–7118, 2018.

KACZMARSKI, K., MAZZOTTI M., SLORTI G., MORBIDELLI M., Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. *Computers Chem. Eng.*, vol. 21, n. 6, p. 641- 660, 1997.

KALLEL, F.; BOUAZIZ, F.; CHAARI, F.; BELGHITH, L.; GHORBEL, R.; CHAABOUNI, S. E. Interactive effect of garlic straw on the sorption and desorption of Direct Red 80 from aqueous solution. *Process Safety and Environmental Protection* 102, p. 30-43, 2016.

KHAN, S. U., ISLAM, D. T., FAROOQI, I. H., AYUB, S., BASHEER, F., 2019. Hexavalent chromium removal in an electrocoagulation column reactor: Process optimization using CCD, adsorption kinetics and pH modulated sludge formation. *Process Safety and Environmental Protection* 122, 118-130. doi: 10.1016/j.psep.2018.11.024.

KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, p.50-57, 2015.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. 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., DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of The Total Environment*, v. 366, p. 409-426, 2006.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. Ch. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal* 189–190, p. 148–159, 2012.

LAMBRECHT, R., de BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., BORBA, C. E., da SILVA, E. A., 2015. Adsorption of the dye reactive blue 5G in retorted shale. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 32, 269-281. doi: 10.1590/0104-6632.20150321s00001715.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; DA SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Study of adsorption of methylene blue dye in waste babaçu. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, v. 3, p. 166-171, 2012.

LI, Y., DI, Z., DING, J. et al. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. *Water Research* 39, p. 605-609, 2005.

LIÑÁN-MONTES, A.; PARRA-ARCINIEGA, S. M.; GARZA-GONZÁLEZ, M. T.; GARCÍA-REYES, R. B.; SOTO-REGALADO, E.; CERINO-CÓRDOVA, F. R. Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115, p. 751-758, 2014

MAEDA, C. H., ARAKI, C. A., MORETTI, A. L., de BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., 2019. Adsorption and desorption cycles of reactive blue BF-5G dye in a bone char fixed-

bed column. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 28500–28509. doi: 10.1007/s11356-018-3644-0.

MARIN, P., BORBA, C.E., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., OLIVEIRA, S.P.D., KROUMOV, A.D., Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environmental Technology*, v.35, n.18, 2014.

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 de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Pato Branco-PR, 2015.

MARTINS, T. D., SCHIMMEL, D., SANTOS, J. B. O., SILVA, E. A, 2013. Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium. *Journal of Chemical & Engineering Data* 58, 106-114. doi: 10.1021/je300946j.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill, New York, 5th Ed, 1993.

MELO, N. H., FERREIRA, M. E. O., NETO, E. M. S., MARTINS, P. R., OSTROSKI, I. C, 2018. Evaluation of the adsorption process using activated bone char functionalized with magnetite nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 10, 427-434. doi: 10.1016/j.enmm.2018.10.005.

MELO, R. P. F.; NETO, E. L. B.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C; NETO, A. A. D.; OLIVEIRA, H. N. M. Removal of Reactive Blue 19 using nonionic surfactant in cloud point extraction. *Separation Purification Technology* 138, p. 71-76, 2014.

MENEZES, M. L. Remoção do Corante Reativo Azul 5G a partir de Soluções Aquosas Utilizando o Bagaço de Maracujá Amarelo como Adsorvente. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá-PR, 2010.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 180, p. 1-19, 2010.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; GERALDI, C. A. Q.; MANENTI, D. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; OLIVEIRA, A. P.; BORBA, C. E.; KROUMOV, A. D. Assessment of the banana pseudostem as low-cost biosorbent for removal of the reactive blue 5G dye. *Environmental Technology* 36 (22), p. 1-32, 2015.

MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre – RS, 2010.

MOURA, R. A.; SEOLATTO A. A.; FERREIRA M. E. O.; FREITAS F. F. The adsorption study of Royal Blue Tiafix and Black Tiassolan dyes using bone char as adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, p. 1-21, 2018.

MUSSATTO, S. I. Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 94, p. 1264-1275, 2014.

NEEDLES, Howard L. *Textile Fibers, Dyes, Finishes and Processes A Concise Guide*. New Jersey: Noyes Publications, 1986.

OOI, J.; LEE, L. Y.; HIEW, B. Y. Z.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; LIM, S. S.; GAN, S. Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Bioresource Technology* 245, p. 656-664, 2017.

OSTROSKI, I. C., DANTAS, J. H., CANAVESI, R. L. S., DA SILVA, E. A., ARROYO, P. A., & DE BARROS, M. A. S. D. Estudo da remoção do íon Fe (II) em colunas de leito fixo, utilizando-se a Zeólita NaY. *Acta Scientiarum. Technology*, 33(3), p. 305-312, 2011.

OTHMAN, M. Z., RODDICK, F. A., SNOW, R. “Removal of dissolved organic compounds in fixed-bed columns: evaluation of low-rank coal adsorbents”. *Water Research* 35, p. 2943-2949. 2000.

OZTURK, E.; KARABOYACI, M.; YETIS, U.; YIGIT, N. O.; KITIS, M. Evaluation of Integrated Pollution Prevention Control in a Textile Fiber Production and Dyeing Mil. *Journal of Cleaner Production* 88, p. 116-124, 2015.

PAUL, S. A.; CHAVAN, S. K.; KHAMBE, S. D. Studies on characterization of textile industrial waste water in solapur city. *International Journal of Chemical Sciences* 10, p. 635-642, 2012.

PEREIRA, Maria Adelina. *Manual de Têxteis Técnicos Classificação, Identificação e Aplicações*. 2a Edição ed. São Paulo: ABINT, 2005.

PÉREZ-FLORES, J. G.; CONTRERAS-LÓPEZ, E.; CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PÉREZ-MORENO, F.; AGUILAR-ARTEAGA, K.; ÁLVAREZ-ROMERO, G. A.; TÉLLEZ-JURADO, A. Physicochemical characterization of an arabinoxylan-rich fraction from brewers' spent grain and its application as a release matrix for caffeine. *Food Research International* 116, p. 1020-1030, 2019.

PURKAIT, M. K., DASGUPTA, S., DE, S. “Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption”. *Journal of Environmental Management* 76, pp. 135- 142. 2005.

QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; UMAR, M. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. *Journal of Hazardous Materials* 166, p. 998-1005, 2009.

RAMALHO, R. S. *Introduction to Wastewater Treatment Processes*. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1983.

RASHEED, S.; KAVITHA, A.; HAVAVADANA, J. A critical review on effluent treatment for textiles. *Transactions on Engineering and Sciences*, v. 2, 18–21, 2014.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. University of Illinois; Chicago, 2004.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 482, p. 693-701, 2015.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77, p. 247-255, 2001.

ROMERO-GONZÁLEZ, J., PERALTA-VIDEA, J. R., RODRÍGUEZ, E. Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solutions onto Agave lechuguilla biomass. *Journal of Chemical Thermodynamics* 37, p. 347-351, 2005.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons, New York, 1984.

SADAF, S., BHATTI, H. N, 2015. Removal of COD from real textile effluents using agroindustrial wastes. *Desalination and Water Treatment* 53, 2585–2592. doi: 10.1080/19443994.2013.867820.

SAHU, O.; SINGH, N. The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology. The Textile Intitute Book Series, p. 367-416, 2019.

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

SANTHY, K. e SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbono. *Bioresource Technology* 97, p. 1329-1336. 2006.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2369-2385, 2007.

SANTOS, D. M.; BUKZEM, A. L.; ASCHERI, D. P. R.; SIGNINI, R.; AQUINO, G. L. B. Microwaveassisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. *Carbohydrate Polymers* 131, p. 125- 133, 2015.

SCHEUFELE, F. B. Estudo da Remoção do Corante Reativo Azul 5G Utilizando Bagaço de Cana-de-açúcar como Adsorvente. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá-PR, 2014.

SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES A. N.; BORBA C. E.; RIBEIRO C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA N. C. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 284, p. 1328-1341, 2016.

SCHEUFELE, F. B.; RIBEIRO, C.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. Assessment of Drying Temperature of Sugarcane Bagasse on Sorption of Reactive Blue 5G Dye. *Fibers and Polymers* 16, p. 1646-1656, 2015.

SILVA, B. C.; ZANUTTO, A.; PIETROBELLI, J. M. T. A. Biosorption of reactive yellow dye by malt bagasse. *Adsorption Science & Technology* 37, p. 236-259, 2019.

SILVA, J.P.; SOUSA, S.; RODRIGUES, J.; ANTUNES, H.; PORTER, J.J.; GONÇALVES, I.; FERREIRA-DIAS, S. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*, v. 40, p.309–315, 2004.

SIVARAM, N. M.; GOPAL, P. M.; BARLK D. Energy from toxic organic waste for heat and power generation. *Woodhead Publishing Series in Energy*, p. 43-54, 2019.

SOFIYANTI, N.; FITMAWATI, D. I.; ROZA, A. A. *Stenochlaena riauensis* (Blechnaceae), a new fern species from riau, Indonesia, *Bangladesh J. Plant Taxon* 22, p. 137–141, 2015.

STAROVOITOVA, D.; ODIDO, D. Assessment of toxicity of textile dyes and chemicals via materials safety data sheets. *BioSciences* 9, p. 241–248, 2014.

TANYILDIZI, M. S. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chemical Engineering Journal* 168, p. 1234-1240, 2011.

TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA LTDA. Disponível em: <
<http://www.texpal.com.br/lavanderia.html> > Acesso em 02 de abril de 2019.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROU, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TURAL, B.; ERTAS, E.; ENEZ, B.; FINCAN, S. A.; TURAL, S. Preparation and characterization of a novel magnetic biosorbent functionalized with biomass of *Bacillus Subtilis*: Kinetic and isotherm studies of biosorption processes in the removal of Methylene Blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, p. 4795-4802, 2017.

TURAL, B.; ERTAS, E.; TURAL, S. Removal of phenolic pollutants from aqueous solutions by a simple magnetic separation. *Desalination and Water Treatment* 57, p. 26153-26164, 2016.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management* 93, p. 154-168, 2012.

VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; NOBRE, L. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 3387-3393, 2014.

VIEIRA, M. L. G.; MARTINEZ, M. S.; SANTOS, G. B.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Azo dyes adsorption in fixed bed column packed with different deacetylation degrees chitosan coated glass beads. *Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 3233-3241, 2018.

VILVANATHAN, S.; SHANTHAKUMAR, S. Biosorption of Co (II) ions aqueous solution using *Chrysanthemum indicum*: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Process Safety Environmental Protection* 96, p. 98–110, 2015.

WAKKEL, M.; KHIARI, B.; ZAGROUBA, F. Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 96, p. 439-452, 2019.

WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan, *Bioresource Technology* 99, p. 1403–1408, 2008.

WANG, M-X.; ZHANGA, Q-L.; YAO, S-J. A novel biosorbent formed of marinederived *Penicillium janthinellum* mycelial pellets for removing dyes from dyecontaining wastewater. *Chemical Engineering Journal* 259, p. 837– 844, 2015.

WEBER, W. J., SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. *Environmental Science*, v. 29, p. 455-492, 1986.

WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutat. Res.* p. 9–20, 2002.

WIERZBA, S.; KLOS, A. Heavy metal sorption in biosorbents e Using spent grain from the brewing industry. *Journal of Cleaner Production* 225, p. 112-120, 2019.

WIERZBA, S.; RAJFUR, M.; NABRDALIK, M.; KLOS, A. Assessment of the influence of counter ions on biosorption of copper cations in brewer's spent grain - Waste product generated during beer brewing process. *Microchemical Journal* 145, p. 196-203, 2019.

WU, Y.; JIANG, L.; WEN, Y.; ZHOU, J.; FENG, S. Biosorption of Basic Violet 5BN and Basic Green by waste brewery's yeast from single and multicomponent systems. *Environmental Science and Pollution Research* 19, p. 510-521, 2012.

WWAP (United Nations World Water Assessment Programme) The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater: The Untapped Resource. Paris: UNESCO, 2017.

ZBAIR, M.; ANFAR, Z.; AHSAINI, H. A.; ALEM, N. E.; EZAHRI, M. Acridine orange adsorption by zinc oxide/almond shell activated carbon composite: Operational factors, mechanism and performance optimization using central composite design and surface modeling. *Journal of Environmental Management* 206, p. 383-397, 2018.

ZHANG, W.; YAN, H.; LI, H.; JIANG, Z.; DONG, L.; KAN, X.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, v.168, p.1120–1127, 2011.