

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL – CAMPUS FELIZ**

BRUNA FARIAS DE BORTOLI

**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MALTE *IN NATURA* DE UMA
MICROCERVEJARIA E SEU USO POTENCIAL COMO ADSORVENTE NA
REMOÇÃO DE VERMELHO REATIVO 120 DE SOLUÇÃO AQUOSA**

FELIZ

2021

BRUNA FARIAS DE BORTOLI

**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MALTE *IN NATURA* DE UMA
MICROCERVEJARIA E SEU USO POTENCIAL COMO ADSORVENTE NA
REMOÇÃO DE VERMELHO REATIVO 120 DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de
bacharelado em Engenharia Química.

Área da Engenharia Química: Fenômenos de Transporte e
Operações Unitárias

Sub-área: Tratamento e Aproveitamento de Rejeitos

Orientador: Thiago Favarini Beltrame

FELIZ

2021

BRUNA FARIAS DE BORTOLI

**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MALTE *IN NATURA* DE UMA
MICROCERVEJARIA E SEU USO POTENCIAL COMO ADSORVENTE NA
REMOÇÃO DE VERMELHO REATIVO 120 DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel(a) em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Cristiane Inês Musa

Prof. Dr. Francisco Cunha da Rosa

ORIENTADOR

Prof. Dr. Thiago Favarini Beltrame

Feliz, 22 de março de 2021.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo zelo e amparo a cada caminho escolhido, iluminando e proporcionando sabedoria nos momentos de incerteza.

Agradeço à minha família, pelo apoio, motivação e compreensão de maneira incondicional durante esses anos, esforçando-se para auxiliar em tudo que era possível.

Aos professores da graduação, todos aqueles os quais tive a honra de poder compartilhar de seus conhecimentos e que muito contribuíram para minha formação.

Ao meu orientador Thiago Favarini Beltrame pelo apoio, conselhos, orientações e acima de tudo pela paciência e amizade. À Professora Suyanne Angie Lunelli Bachmann por acreditar em mim e dedicar de seus momentos a me auxiliar e motivar, mostrando-me o caminho da ciência. São exemplos de profissionais aos quais sempre farão parte da minha vida.

À Microcervejaria Takaha Cervejas Especiais que forneceu o resíduo de malte para desenvolvimento deste trabalho de iniciação científica e à empresa Innova, pelo acolhimento de análises fora do seu escopo de estudo, a fim de proporcionar ciência e amparo neste momento difícil de pandemia COVID-19.

Aos colegas discentes e amigos que estiveram ao meu lado dando força, apoio, conselhos, carinho e incentivando em todos os momentos.

Este trabalho pôde ser desenvolvido graças ao empenho de todos que direta ou indiretamente, realizaram-no em conjunto comigo. Fica minha gratidão, respeito e admiração por todos.

Muito obrigada!

“Mas aqueles que esperam no Senhor
renovam as suas forças.
Voam alto como águias,
correm e não ficam exaustos,
andam e não se cansam.”

Isaías 40:31

RESUMO

Os corantes têxteis, quando dispostos em meio aquático geram problemas ambientais que podem afetar a biota, prejudicando a transmissão de luz solar e comprometendo o consumo de oxigênio dissolvido do local. Paralelamente, a indústria cervejeira tem se mostrado com crescimento exponencial nos últimos 10 anos, sendo o Brasil o 3º maior produtor mundial, e o Rio Grande do Sul o seu estado com segunda maior produção. Isso indica abundância do resíduo de malte, o qual é gerado na etapa de filtração do mosto e é o principal subproduto do processo cervejeiro. Tendo em vista o crescimento pela procura de adsorventes alternativos, em especial aos resíduos agroindustriais, este estudo teve por objetivo caracterizar o resíduo de malte para aplicação como adsorvente *in natura*, proporcionando uma alternativa para agregar valor ao resíduo e para contribuir para o aspecto ambiental. Desta forma, avaliou-se o potencial do resíduo de malte *in natura* (RMIN) como biossorvente de um corante têxtil, no caso, o vermelho reativo 120 (RR 120), através de testes de ensaios de adsorção e de análises de caracterização do adsorvente. As análises de caracterização consistiram em teste de estabilidade, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados demonstraram que o resíduo de malte *in natura* possui potencial uso como adsorvente na remoção do vermelho reativo 120 de soluções aquosas, contribuindo com até 30% de remoção.

Palavras-chave: Adsorção, Resíduo de Malte, Biossorvente, Vermelho Reativo 120.

ABSTRACT

Textile dyes, when disposed in an aquatic environment, generate environmental issue problems affecting the biota, impairing the transmission of sunlight, and compromising the dissolved oxygen consumption of the place. At the same time, the beer industry has been growing exponentially in the last 10 years, being Brazil the 3rd largest producer in the world and Rio Grande do Sul its state with the second largest production. This indicates a high abundance of malt residue, which is generated in the wort filtration stage, being the main by-product of the brewing process. Considering the growth in the demand for alternative adsorbents, especially for agroindustry residues, this study aimed to characterize the malt residue for application as a fresh adsorbent, providing an alternative to add value to the residue and contribute to the environmental aspect. Therefore, the potential of fresh malt residue (RMIN) was evaluated as a biosorbent of a textile dye, in this case, the reactive red 120 (RR 120), through preliminary adsorption tests and analysis of the adsorbent characterization before and after adsorption. Characterization analysis consisted of stability test, zero charge point (pH_{PCZ}), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the raw malt residue can be potentially used as an adsorbent in the removal of reactive red 120 from aqueous solutions, contributing with up to 30% removal.

Key words: Adsorption, Malt Residue, Biosorbent, Reactive Red 120.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características gerais da fisissorção e quimissorção.	26
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do processo de adsorção e absorção.....	24
Figura 2 - Representação das etapas do processo de adsorção.....	25
Figura 3 - Fluxograma simplificado do processo produtivo de cerveja.....	30
Figura 4 - Estrutura molecular do corante vermelho reativo 120.....	33
Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental.....	34
Figura 6 - Teste de estabilidade realizado por 8 horas contínuas.....	35
Figura 7 - Amostras dispostas em incubadora <i>Shaker</i>	36
Figura 8 - A) resíduo de malte antes da secagem e B) resíduo de malte após a secagem.....	40
Figura 9 - Gráfico de medições de pH durante o período de 8 horas.....	41
Figura 10 - Comportamento do pH final em função do pH inicial da fase aquosa em análise de pH _{PCZ}	42
Figura 11 - Espectro de resíduo de malte in natura (RMIN) e resíduo de malte após adsorção (RMAD).....	43
Figura 12 - A) RMIN e B) RMAD são imagens com aumento de 800x com feixe de elétrons secundários e C) RMIN e D) RMAD, são imagens com aumento de 2000x com feixe de elétrons secundários.....	45
Figura 13 - Gráfico de varredura da solução de corante vermelho reativo 120.....	46
Figura 14 - Gráfico da curva de calibração da solução de corante vermelho reativo 120.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volume de cerveja produzida pelos cinco maiores produtores mundiais (volume em milhões de quilolitros).....	29
Tabela 2 – Propriedades e características gerais do corante RR 120.	37
Tabela 3 – Experimentos de remoção da solução RR 120, 20 mg L ⁻¹ , em 1,00 g de RMIN, por 1h a agitação 100 rpm.	47
Tabela 4 – Estudos com resíduo de malte como adsorvente para corantes têxteis.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

RMAD – Resíduo de malte após adsorção.

RMIN – Resíduo de malte *in natura*.

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*).

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

pH_{PCZ} – Potencial de carga zero.

RR 120 – Vermelho reativo 120 (*Reactive red 120*).

POA – Processos oxidativos avançados.

MBR – Reatores biológicos associados a membranas (*Membrane biological reactors*).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos	15
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
1.2 Justificativa	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 Contaminação de corpos hídricos	18
2.2 Técnicas de remoção	20
2.2.1 Adsorção	23
2.2.1.1 <i>Princípios e teoria da adsorção</i>	23
2.2.1.2 <i>Requisitos de um adsorvente</i>	26
2.2.2 Resíduo de malte.....	28
2.3 Técnicas de caracterização	31
2.4 Vermelho reativo 120	32
3 METODOLOGIA	34
3.1 Obtenção e preparo do adsorvente	34
3.2 Caracterização do resíduo de malte	35
3.2.1 Teste de estabilidade de pH.....	35
3.2.2 Potencial de carga zero (pH _{PCZ})	36
3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	36
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
3.3 Testes de adsorção	37
3.3.1 Preparo da solução aquosa.....	37
3.3.1.1 <i>Varredura e curva de calibração da solução aquosa</i>	38

3.3.2 Procedimento de adsorção	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 Obtenção e caracterização do adsorvente	40
4.2 Testes de adsorção	46
5 CONCLUSÃO.....	50
REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os processos produtivos industriais de maneira geral têm crescido exponencialmente e, devido a isso, houve o aumento da discussão em relação a sustentabilidade. Essa discussão propõe às indústrias adequação a processos mais sustentáveis, evitando, assim, a presença de compostos tóxicos nas águas residuárias e permitindo a reutilização da água e de seus efluentes líquidos (BAZZO, 2015; KASPERISKI, 2017).

As indústrias, em geral, produzem efluentes que são lançados nos corpos hídricos, contendo diversas substâncias contaminantes, como corantes, medicamentos, desinfetantes, detergentes, surfactantes, pesticidas, tintas, conservantes e os aditivos alimentares (BILA; DEZOTTI, 2007; KASPERISKI, 2017; SOUZA, 2011). Essas substâncias contaminantes, muitas vezes, encontram-se em baixas concentrações e, mesmo assim, podem vir a causar danos ao meio ambiente, ecossistema, saúde e qualidade de vida dos seres vivos, devido a sua não biodegradabilidade e toxicidade (GIUSTINA, 2014; LIMA et al., 2017; MILDEMBERG, 2019).

Com a temática sustentabilidade e com a preocupação ambiental, há o interesse científico no desenvolvimento de técnicas que sejam eficientes para remoção de corantes e outras substâncias que possam interferir na saúde humana e do meio ambiente (BAZZO, 2015; BILA; DEZOTTI, 2007; FREITAS, 2018; KASPERISKI, 2017).

Esses poluentes são encontrados, cada vez com mais frequência, nos corpos hídricos, gerando a necessidade de encontrar-se alternativas para sua remoção, que venham possibilitar a minimização dessa emissão, visto que o tratamento convencional de efluentes, possui pouca eficiência na remoção de alguns itens, como a cor, por exemplo (BILA; DEZOTTI, 2007; GIUSTINA, 2014; LIMA et al., 2017).

Dentre as alternativas de métodos de tratamento de efluentes existentes, para os corantes, em especial, pode-se citar os processos oxidativos avançados, os reatores biológicos associados às membranas e o processo de adsorção (FRANCO, 2018; GAMA, 2012; KASPERISKI, 2017).

A adsorção, tema central do presente estudo, destaca-se por ser um processo de tratamento de separação de fácil operação, menor geração de resíduos e por possuir baixo custo para a implantação do método (MILDEMBERG, 2019).

No processo de adsorção podem ser utilizados adsorventes tanto de origem sintética quanto natural (PIETROBELLI, 2007). O uso de adsorventes de origem natural, adsorventes obtidos a partir de biomassa, têm-se mostrado promissores, por serem biodegradáveis, renováveis, disponíveis em abundância e com baixo custo de aquisição (MILDEMBERG, 2019).

Adsorventes originados a partir de biomassa, são chamados de biossorventes, os quais podem ser obtidos através de matérias-primas disponíveis na natureza em grandes quantidades, podendo ser de origem vegetal, microrganismos, ou de resíduo de processo não reinseridos em processos industriais (BAZZO, 2015; FERREIRA, 2018).

O malte é um resíduo agroindustrial proveniente do processo produtivo cervejeiro. Esses resíduos agroindustriais, em geral, possuem poucas alternativas para serem reinseridos nos processos, tornando-os abundantes para desenvolvimento tecnológico. Eles geralmente, devido a sua abundância, dificultam a sua disposição final, podendo gerar problemas ambientais (LOPES et al., 2015). Também, é importante ressaltar que o processo de produção cervejeira tem apresentado um crescimento exponencial nos últimos 10 anos, sendo que o Brasil é o 3º maior produtor mundial (MAPA/SDA, 2020). Esse resíduo agroindustrial pode ser um biossorvente em potencial, conforme observado por estudos anteriores (LOPES et al., 2015; MILDEMBERG, 2019). Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo avaliar as características do resíduo de malte bem como seu potencial como biossorvente na remoção de um corante têxtil, no caso vermelho reativo 120, de solução aquosa pela técnica de adsorção.

1.1 Objetivos

A seguir são apresentados os objetivos que foram utilizados neste trabalho, para suas delimitações de desenvolvimento e apresentação dos resultados obtidos.

1.1.1 Objetivo geral

O presente estudo tem por objetivo realizar a caracterização do resíduo de malte *in natura* de uma microcervejaria, a fim de avaliar seu uso potencial como adsorvente na remoção de vermelho reativo 120 de solução aquosa.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Realizar o preparo do resíduo de malte *in natura*;
- b) Realizar a caracterização do resíduo de malte *in natura*;
- c) Avaliar a eficiência de remoção do corante vermelho reativo 120 através de ensaios de adsorção.

1.2 Justificativa

O resíduo de malte é o principal subproduto do processo da indústria cervejeira, setor que vem ganhando uma vasta dimensão mundial, com produção estimada em mais em 191,10 milhões de quilolitros de cerveja em 2018 (KIRIN HOLDINGS, 2019). O Brasil está entre os maiores produtores mundiais, ocupando o 3º lugar, estando atrás apenas da China e dos Estados Unidos (KIRIN HOLDINGS, 2019; OLIVEIRA, 2019).

Com esses altos números de produção de cerveja, também há uma alta produção de resíduo de malte, material o qual, usualmente, não é reinserido no processo, sendo a sua disposição final, assim como outros resíduos agroindustriais, geralmente um problema ambiental (MILDEMBERG, 2019; LOPES et al., 2015).

O tratamento convencional muitas vezes é ineficiente na remoção de determinados poluentes químicos, como os corantes. Nesse sentido, tem sido proposto técnicas de tratamento, como processo oxidativo avançado, reatores biológicos associados a membranas e adsorção. A adsorção é uma técnica de baixo custo e de facilidade de processo, podendo o resíduo de malte ser transformado em um adsorvente *in natura* e utilizado no tratamento de efluentes que contenham corantes, objetivando minimizar a exposição da biota aquática à situação de

toxicidade crônica, quando o poluente é lançado em elevadas concentrações e continuamente (KASPERISKI, 2017; MILDEMBERG, 2019).

Sendo assim, realizou-se a caracterização do resíduo de malte *in natura* de uma microcervejaria e avaliou-se seu uso potencial como adsorvente na remoção de vermelho reativo 120 de solução aquosa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste presente capítulo será exposto os tópicos sobre contaminação de corpos hídricos, as possíveis técnicas de remoção utilizadas, enfatizando a técnica de adsorção e seus princípios, tema central do estudo, técnicas de caracterização empregadas para o adsorvente e sobre o adsorvato, o corante vermelho reativo 120.

2.1 Contaminação de corpos hídricos

No Brasil, o Art, 3º da Lei 6.938 de 31/08/81 trata da Política Nacional de Meio Ambiente, trazendo compreensão sobre o que é poluição, definindo como:

Poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (BRASIL, 1981).

Outro conceito abordado por Sperling (2014) sobre poluição das águas é a adição de substâncias, ou de formas de energia, que alteram a natureza do corpo d'água resultando na interferência dos seus legítimos usos para que são desempenhados.

A origem dos contaminantes pode ser física, química ou biológica e eles vêm prejudicando os corpos hídricos ao passar do tempo, devido ao descarte incorreto de produtos químicos e lançamentos de efluentes sem tratamentos adequados (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017; ECYCLE, 2020).

Os efluentes de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) são lançados em corpos hídricos, onde geralmente há o reúso indireto e não intencional dessas águas residuárias para fins de potabilidade. Esse lançamento ocorre em muitas cidades próximas ao ponto de captação das Estações de Tratamento de Água (ETA's) que, conseqüentemente, fornecem água potável para a população com variedade de substâncias poluentes antes contidos no efluente da ETE (GIUSTINA, 2014; SPERLING, 2014).

Os tratamentos convencionais realizados nas ETE's e ETA's, com seus métodos físico-químicos e, algumas vezes com métodos de tratamento biológicos convencionais, não eliminam completamente substâncias contaminantes em baixas

concentrações. Essas substâncias podem ser chamadas de micropoluentes e são, geralmente, tóxicas, com propriedades persistentes e bioacumulativas. Os micropoluentes acabam sendo descarregados no corpo receptor junto com o efluente tratado, voltando ao corpo hídrico mesmo após o tratamento, devido a ineficiência dos métodos convencionais (BILA; DEZOTTI, 2007; FREITAS, 2018).

A concentração dos poluentes nos corpos hídricos é expressa em níveis, os quais são formas de quantificar os resultados de parâmetros químicos característicos de efluentes industriais. As substâncias contaminantes encontradas, normalmente, estão presentes em níveis de unidades de miligramas por litro (mg L^{-1}) ou gramas por metro cúbico (g m^{-3}) (CAVALCANTI, 2016; SPERLING, 2014).

Essas substâncias contaminantes podem ser corantes, medicamentos, desinfetantes, detergentes, surfactantes, pesticidas, tintas, conservantes ou os aditivos alimentares e, quando lançadas em corpos hídricos, sendo eles rios ou lagos, de maneira contínua, expõem a biota destes locais à situação de toxicidade crônica (BILA; DEZOTTI, 2007; KASPERISKI, 2017; SOUZA, 2011). Mesmo em baixas concentrações, estas substâncias podem provocar efeitos adversos globais ou específicos, tanto em nível celular como molecular ao ecossistema, alterando ciclos biogeoquímicos e interferindo nas teias e cadeias alimentares (CAVALCANTI, 2016; GIUSTINA, 2014; PINTO et al., 2014).

Os corantes sintéticos, em especial os corantes têxteis, se enquadram na categoria de poluentes emergentes, que são definidos como qualquer substância química que não foi incluída em programas de monitoramento, nem em legislação pertinente à qualidade ambiental, mas estão constantemente sendo introduzidas nos corpos hídricos, vindos dos efluentes lançados pelas industriais têxteis (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017; FRANCO, 2018; FREITAS, 2018).

Esses corantes, em sua maioria reativos, são compostos coloridos com alta solubilidade em água, sendo resistentes à degradação microbiana e possuindo moléculas complexas e estruturas aromáticas, que formam ligações covalentes com as fibras, permitindo a fixação da coloração (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017; FRANCO, 2018; FREITAS, 2018).

A alta intensidade de coloração que os corantes possuem, dificulta a ação que a luz solar exerce sobre o meio hídrico, ou seja, ela é impedida de atingir camadas

mais profundas, alterando, assim, a atividade fotossintética do meio, provocando a diminuição da solubilidade de oxigênio, o que resulta em efeitos tóxicos, desequilibrando o ecossistema aquático (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017; LIMA et al., 2017; MAZETTO et al., 2017; SILVA et al., 2017).

Além do desequilíbrio do ecossistema, o efluente têxtil afeta o meio ambiente, a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos, devido a sua não biodegradabilidade, capacidade de permanecerem estáveis sob diferentes condições, podendo provocar bioacumulação na cadeia alimentar (MILDEMBERG, 2019). Além dos corantes, pode haver no efluente têxtil substâncias, como os surfactantes e outros aditivos utilizados no processo têxtil (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017; BAZZO, 2015).

A indústria têxtil, assim como as indústrias em geral, necessita produzir de forma sustentável, minimizando a presença de compostos tóxicos nas águas residuárias e permitindo a reutilização da mesma e de seus efluentes líquidos, tendo em vista que os processos produtivos crescem exponencialmente, necessitando de água e gerando ainda mais efluentes industriais (BAZZO, 2015; BILA; DEZOTTI, 2007; KASPERISKI, 2017).

Objetivando a sustentabilidade, há interesse científico no desenvolvimento de técnicas alternativas que sejam eficientes para remoção de corantes e outras substâncias que possam interferir na saúde humana e do meio ambiente. Alguns métodos de tratamentos não convencionais têm-se mostrado eficientes, como a filtração por membranas, processo de oxidação avançada e adsorção (BAZZO, 2015; BILA; DEZOTTI, 2007; FREITAS, 2018; KASPERISKI, 2017).

2.2 Técnicas de remoção

O tratamento convencional é o mais amplamente utilizado nas ETE's e é constituído por várias etapas que podem ser classificadas em preliminares, primárias, secundárias e terciárias. Essas etapas, geralmente, envolvem a aplicação de processos físico-químicos, biológicos aeróbios e/ou anaeróbios. No entanto, não visam à eliminação de poluentes não biodegradáveis e tóxicos em sua totalidade, o

que, conseqüentemente, resulta em baixa eficiência (HARO, 2017; LIMA et al., 2017; PEREIRA, 2016, 2018).

Para se obter uma melhor eficiência, se faz necessário aplicação de etapas adicionais nas ETE's. Essas etapas são chamadas de terciárias e envolvem métodos de tratamento avançados como os processos oxidativos avançados (POA), dentre eles, ozonização, fotocátalise heterogênea e processo Fenton, além disso, os reatores biológicos associados às membranas (MBRs) e o processo de adsorção (FRANCO, 2018; GAMA, 2012).

Os processos oxidativos avançados (POA's) possuem em seus mecanismos a geração de agentes oxidantes com alto poder oxidativo, como o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), o qual degrada os compostos orgânicos. Esse radical é não seletivo e ataca grande parte dos compostos orgânicos presentes no efluente, convertendo-os teoricamente em compostos menos complexos e perigosos (ARAÚJO et al., 2016; GIUSTINA, 2014; MIRANDA et al., 2016). Os POA's também empregam, usualmente, radiação ultravioleta ou visível, catálise metálica, ozônio, peróxido de hidrogênio ou respectivas combinações (GAMA, 2012). Dentre as técnicas, destacam-se a ozonização, a fotocátalise heterogênea e o reagente de Fenton.

Na ozonização, o ozônio presente no tratamento tem a capacidade de reagir com compostos orgânicos acarretando na decomposição completa ou parcial desses compostos. Ele faz com que os poluentes, quando oxidados completamente, sofram degradação, formando CO_2 e H_2O , e se a degradação for parcial, serão transformados em moléculas menos complexas do que a original poluidora (SOUZA, 2016). A técnica de ozonização remove a cor do efluente e o deixa com reduzidos valores de DQO (PEREIRA, 2018).

No processo de fotocátalise heterogênea, a degradação será alcançada com o auxílio de um catalisador, como, por exemplo espinélio de ferrite, cuprospinel e lama vermelha, utilizados para remoção de corante (OLIVEIRA; PACHECO, 2015). Esse processo é caracterizado pela sua mínima adição de produtos químicos, tornando uma de suas vantagens, além de sua alta eficiência para a redução da toxicidade e mineralização em concentrações muito baixas de poluentes, empregando, também, baixas concentrações de catalisador e doses de radiação UV (GIUSTINA, 2014; MIRANDA et al., 2016).

O processo Fenton é outro processo oxidativo avançado que consiste na oxidação de um composto orgânico, porém em presença de uma combinação de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) com um catalisador de íons de Fe^{2+} (reagente de Fenton). A reação ocorre a partir da decomposição do H_2O_2 , em meio ácido, e é catalisada pelos íons de Fe^{2+} , obtendo-se como resultado a oxidação das impurezas das águas residuais. A maior limitação desse processo está justamente associada à sua característica ácida, devido a necessidade de acidificação do meio, o qual proporciona uma melhor condução em pH próximo a 3,0 (MIRANDA et al., 2016).

Os POA's também possuem desvantagens relacionadas às suas tecnologias. De uma forma geral, associa-se à possibilidade de mineralização incompleta do composto orgânico. Em alguns casos, os produtos da degradação são altamente reativos, podendo gerar compostos mais tóxicos e menos biodegradáveis, em comparação ao composto original. Devido a esses possíveis compostos tóxicos, os POA's requerem monitoramento constante e estudos ecotoxicológicos de forma a investigar e controlar a formação desses subprodutos (ARAÚJO et al., 2016; GIUSTINA, 2014; MIRANDA et al., 2016).

A técnica de reatores biológicos associados a membranas, *membrane biological reactors*, (MBR) também é considerada uma das tecnologias avançadas de tratamento de águas residuárias com elevada eficiência na remoção de corantes e outros micropoluentes (GIUSTINA, 2014). A separação dos micropoluentes ocorre através da filtração por membranas, sejam elas de ultrafiltração, nanofiltração ou osmose, em conjunto com o reator presente no processo, produzindo um efluente de alta qualidade e de baixa toxicidade (GIUSTINA, 2014; MIRANDA et al., 2016). Essas técnicas de filtração têm demonstrado remoção de cor de forma satisfatória, bem como a possibilidade de concentrar e separar efetivamente moléculas de corantes com dimensões adequadas para serem separadas do efluente aquoso (PEREIRA, 2018).

Assim, como no caso dos POA's, o processo MBR possui algumas desvantagens, como o alto consumo de energia, custo e demanda de operação elevados, possibilidade de incrustação, alta produção de água de resíduo, quando comparados aos processos convencionais, físico-químicos e/ou biológicos utilizados (GIUSTINA, 2014; PEREIRA, 2016; 2018).

Nesse sentido, a adsorção tem como vantagem, frente aos POA's, a incapacidade de degradar e gerar compostos com maior toxicidade e frente aos MBR's, baixo custo de operação e a baixa produção de água de resíduo, tornando a adsorção uma interessante alternativa para o tratamento de águas contaminadas (GIUSTINA, 2014; PEREIRA, 2016, 2018; SPESSATO et al., 2019).

2.2.1 Adsorção

A adsorção é o processo pelo qual as moléculas de um fluido, chamado de adsorvato, vêm a se fixar sobre a superfície de um sólido chamado adsorvente (GIUSTINA, 2014). É um método que tem sido estudado para tratar efluentes que contenham corantes, por exemplo, devido ao seu potencial de proporcionar um processo com baixo consumo de energia, boa remoção, simplicidade operacional e com baixo custo em relação aos demais tratamentos de efluentes avançados. Além disso, a adsorção permite utilizar um resíduo já existente como material adsorvente (KASPERISKI, 2017; SPESSATO et al., 2019).

2.2.1.1 *Princípios e teoria da adsorção*

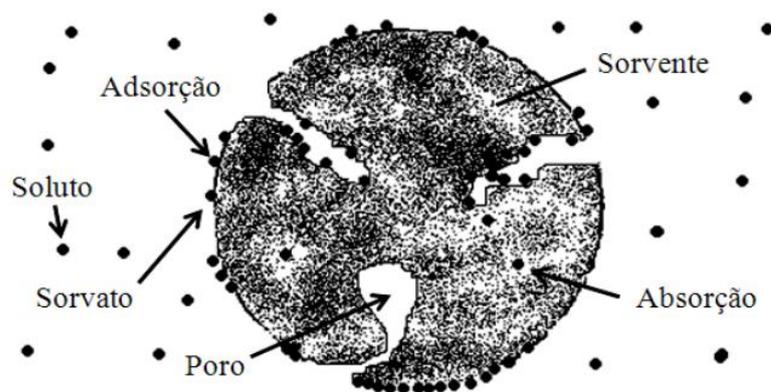
A adsorção é uma das técnicas de operação unitária que se tornou de uso crescente pela indústria, devido a sua boa separação, proporcionando remoção de cor, odores ou gosto no tratamento de águas, e a purificação de misturas fluidas como, por exemplo, águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processo (HARO, 2017; PIETROBELLI, 2007). Devido a sua alta capacidade de purificação, a técnica de adsorção, de uma forma geral, é utilizada no final de uma sequência de tratamentos, pois auxilia no controle da poluição tanto de compostos inorgânicos quanto em compostos orgânicos (ZANELLA, 2012).

As operações de transferência de massa, que ocorrem no processo de adsorção, relacionando uma fase sólida, pode ser denominada de sorção. A mesma acontece quando os fenômenos de adsorção e absorção ocorrem simultaneamente, não sendo possível evidenciar apenas a presença de um dos fenômenos, incluindo assim, todos os tipos de forças atrativas sólidas (FOUST et al., 2008). Logo, a sorção não abrange somente o processo de adsorção, o qual é tema do presente estudo,

como também, abrange o processo de absorção, os quais possuem diferenças fundamentais.

No processo de adsorção, a concentração do sorvato (adsorvato) acontece em uma superfície ou interface do sorvente (adsorvente). No caso da absorção, o processo ocorre com a penetração do sorvato em outra fase. O sorvato é a espécie química a ser sorvida e a espécie química a ser sorvida é chamada de soluto, conforme representação ilustrativa na Figura 1 (ZANELLA, 2012).

Figura 1 - Representação do processo de adsorção e absorção.



Fonte: Zanella (2012)

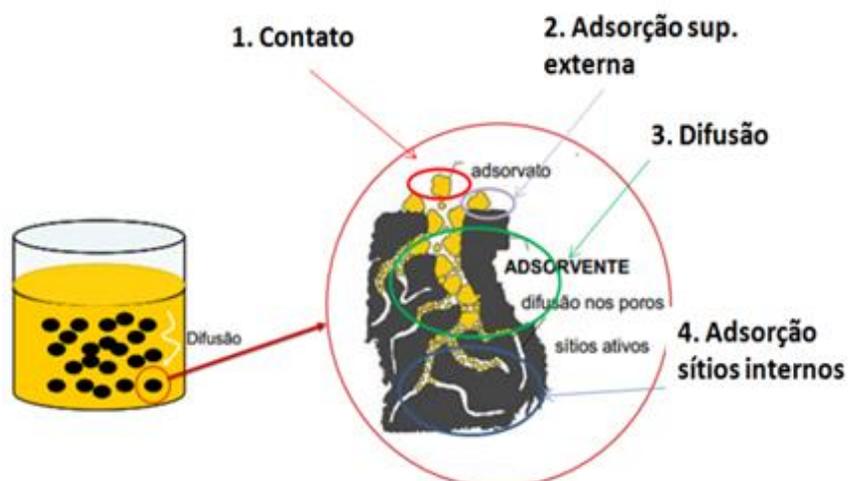
O processo de adsorção pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido (FOUST et al., 2008; PERRY; GREEN, 2007). Essa transferência do fluido, o qual pode ser um gás ou um líquido, ocorre devido a afinidade existente entre a substância que será adsorvida, também chamada de adsorvato, e o adsorvente (de fase sólida) o qual possui propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase fluida. A afinidade entre o adsorvato e o adsorvente é gerada através de ações eletrostáticas, forças físicas e/ou forças químicas, que constituem um equilíbrio dinâmico entre as moléculas que absorvem e as que serão adsorvidas (FOUST et al., 2008; HARO, 2017; HOWE et al., 2016; MACHADO, 2012; MATOS, 2015; PIETROBELLI, 2007).

A técnica de adsorção, em outro contexto, se dá pela disposição de átomos, íons ou moléculas que se encontram na superfície do sólido adsorvente, o qual possui elevada superfície de contato (OLIVEIRA; SCHREDER; LODI, 2017).

O processo de adsorção é constituído de quatro etapas fundamentais (Figura 2): (1) contato do adsorvato com a superfície do adsorvente, (2) adsorção na superfície externa do sólido, a qual será relacionada com a afinidade e a natureza entre o

adsorvente e o adsorvato, (3) difusão intrapartícula e (4) adsorção do adsorvato nos sítios disponíveis na superfície interna do adsorvente, etapa final do processo (OLIVEIRA; SCHREDER; LODI, 2017).

Figura 2 - Representação das etapas do processo de adsorção.



Fonte: Oliveira; Schreder; Lodi (2017).

As moléculas e átomos presentes na fase fluida podem se ligar de duas maneiras à superfície, por adsorção física ou adsorção química (ATKINS; DE PAULA, 2014). Na adsorção física, também chamada fisiossorção, as moléculas que serão separadas ficam retidas na superfície do material adsorvente sólido, devido a interações moleculares do tipo dipolo-dipolo e dipolo induzido, também chamadas forças de *Van der Waals*, que não realizam ou rompem as ligações químicas, mantendo assim, a estrutura do adsorvato inalterada (FOUST et al., 2008; MATOS, 2015). Nesse caso, a molécula adsorvida não é fixa em um sítio específico da superfície, podendo movimentar-se entre os sítios disponíveis devido a forças fracas e a uma baixa energia de adsorção (ATKINS; DE PAULA, 2014). Em contrapartida, a adsorção química envolve forças atrativas químicas entre o adsorvato e o adsorvente, sendo elas usualmente ligações covalentes, formando fortes ligações nos centros ativos do adsorvente, que tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (FOUST et al., 2008; MATOS, 2015).

O quadro 1 apresenta um resumo das características gerais da fisiossorção e da quimissorção.

Quadro 1 – Características gerais da fisissorção e quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 2 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Específica
Monocamada ou multicamadas	Preferencialmente monocamada
Não ocorre dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas	Possível através de uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível	Possível através de uma ampla faixa de temperatura
Não compartilhamento ou transferência de elétrons e o adsorvato retém sua identidade, embora possa ser deformado pela presença dos campos de força de superfície	Ocorre uma combinação química entre as superfícies do material adsorvente e do adsorvato, onde os elétrons são compartilhados e/ou transferidos e novas transformações eletrônicas podem se formar através desse processo

Fonte: Adaptado de Machado (2012).

Segundo Bazzo (2015), dentre os fatores importantes para a determinação do processo de adsorção, pode-se citar o pH da solução do adsorvato, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, a concentração inicial do adsorvato, a temperatura e o tamanho de poros do adsorvente. É importante ressaltar que a quantidade de substância adsorvida nos materiais adsorventes variará com a temperatura, reduzindo a adsorção com o aumento da temperatura do sistema, pois a operação de adsorção tende a ser exotérmica (ATKINS; DE PAULA, 2014; MATOS, 2015).

O adsorvato é um influenciador na sorção, pois suas características interferirão na eficiência da adsorção. Dentre essas características, tem-se a massa molar, a solubilidade e o tamanho da molécula a ser adsorvida, devido ao fato de que o tamanho dos poros do adsorvente atua como limitante do processo (ZANELLA, 2012). A adsorção também pode ser influenciada pela carga superficial do adsorvente e pelo grau de ionização do soluto, os quais são influenciados pelo pH da solução a ser adsorvida (HARO, 2017).

2.2.1.2 Requisitos de um adsorvente

A adsorção é um fenômeno relacionado às características do sólido adsorvente, o qual é composto por partículas sólidas, porosas e insolúveis, utilizadas no processo de adsorção como fase estacionária. Diferentes materiais sólidos têm sido estudados

para aplicação em processos de separação, sendo que os mesmos buscam custo acessível e eficiência de operação (FOUST et al., 2008).

Os materiais utilizados como adsorventes, para serem eficientes na remoção, devem apresentar uma interface que possibilite o acúmulo de substâncias, dos tipos gás-sólido, solução-sólido, solução-gás e solução-solução (FOUST et al., 2008; MATOS, 2015). Destaca-se a necessidade de que o adsorvente possua capacidade de ser seletivo, de regenerar-se, ter compatibilidade com o adsorvato e ser de baixo custo (PIETROBELLI, 2007).

Porém, a eficiência de remoção do processo de adsorção dependerá não somente do adsorvente, como também da concentração inicial, temperatura, tempo de contato, pressão, área superficial, tipo de soluto e solvente envolvidos, visto que as ligações serão formadas entre o adsorvente sólido e o fluido do composto a ser adsorvido (HOWE et al., 2016; PIETROBELLI, 2007).

Em outro contexto, Bazzo (2015) aborda a importância da granulometria do adsorvente, pois quanto menor a granulometria do material e maior sua porosidade, maior será a disponibilidade de sítios para que ocorra a adsorção de moléculas, ou seja, as reações entre os sítios superficiais e os compostos da fase fluida. O grau de porosidade é a proporção entre o volume do poro e o volume total, o qual normalmente é próxima de 50%, pois acima de 50% tornará o adsorvente frágil (HOWE et al., 2016).

Quando a molécula do soluto for pequena, o adsorvente microporoso (diâmetro menor ou igual a 2 nm) será mais eficiente, assim como as extensas moléculas que são melhores adsorvidas por adsorventes que possuem mesoporos (diâmetro entre 2 nm e 50 nm) em sua estrutura. Dessa forma, quanto menor for a partícula, maior será o acesso aos sítios de adsorção, o que melhorará a eficiência do processo e aumentará a retenção das moléculas em sua superfície adsortiva (BAZZO, 2015; HOWE et al., 2016; MATOS, 2015).

Segundo Haro (2017), a adsorção também será influenciada pela carga superficial que o adsorvente possuirá e pelo grau de ionização do soluto, devido a ambos os parâmetros serem influenciados pelo pH da solução. Ou seja, o pH da solução é o determinante da carga superficial do adsorvente e a dissociação ou protonação do soluto. Logo, ela controla as interações eletrostáticas que se formam entre o adsorvente-adsorvato e soluto-soluto (HARO, 2017).

Referente à sua obtenção, os adsorventes podem ser materiais de origem natural ou sintética e, dentro desta classificação, tem-se o biossorvente, em que o adsorvente é uma biomassa, material sólido de origem natural que, quantitativamente e qualitativamente, o diferem do material original (PIETROBELLI, 2007). Eles geralmente, possuem vasta disponibilidade, pois podem ser obtidos de resíduo de processos ou estarem disponíveis na natureza (BAZZO, 2015; FERREIRA, 2018)

Os biossorventes são efetivos para remoção de poluentes contidos nas águas residuárias. Pode-se citar os biossorventes obtidos a partir de engaço de uva (PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017), resíduo de uva (ANTUNES, 2014), casca de pinhão (PINTO, 2012), caroço de abacate (BAZZO, 2015), casca de amendoim (SANTOS, 2018), resíduo de microalgas (FERREIRA, 2018), resíduo de malte (MILDEMBERG, 2019; ZANUTTO; SILVA, 2016).

Essas biomassas podem ser vantajosas quando utilizadas como adsorventes, pois são materiais que requerem pouco processamento para sua preparação, beneficiando seu uso final. Destaca-se, ainda, a possibilidade de reutilizar o biossorvente através do processo conhecido como dessorção, processo inverso da adsorção (BAZZO, 2015; FERREIRA, 2018).

Quanto à sua composição, os biossorventes de origem vegetal são constituídos, basicamente, por macromoléculas como celulose, lignina e proteínas (BAZZO, 2015). O material lignocelulósico, como o resíduo de malte, é rico em fibras e proteínas contendo uma faixa de 19-28% de lignina, 15-29% de hemicelulose, 16-21% de celulose e 24-29% de proteínas (MELLO; VERGÍLIO; MALI, 2013; SANTOS et al., 2015).

2.2.2 Resíduo de malte

O Resíduo de malte é uma biomassa abundante, devido a sua facilidade de ser encontrada, pelo alto percentual de cerveja produzida no Brasil, tornando-se assim, uma fonte potencialmente viável para exploração de novos recursos. Essa biomassa é gerada nas primeiras etapas do processo de fabricação de cerveja, o qual tem como componentes fundamentais a água, o malte, o lúpulo e o fermento. Outros cereais

podem ser adicionados à formulação para substituição parcial do malte, como o trigo, arroz e o milho (MILDEMBERG, 2019).

O anuário da cerveja do Brasil, do ano de 2019, apresenta o Rio Grande do Sul (RS) como segundo estado com maior número de cervejarias, com um crescimento de 28,9% em comparação ao ano de 2018. No RS existe uma cervejaria a cada 48.209 mil pessoas, enquanto a média nacional é de 173 mil pessoas por cervejaria (MAPA/SDA, 2020).

Na Tabela 1, tem-se a dimensão do mercado anual da cerveja em nível mundial e dos cinco países com maior produção, dos anos de 2017 e 2018, sendo expresso pelo volume de quilolitros produzidos por país (KIRIN HOLDINGS, 2019).

Tabela 1 – Volume de cerveja produzida pelos cinco maiores produtores mundiais (volume em milhões de quilolitros).

Geografia	2017	2018
Mundo	189.974,000	191.060,000
China	39.786,600	38.927,200
Estados Unidos	21.883,600	21.460,700
Brasil	14.000,000	14.137,900
México	11.010,000	11.980,000
Alemanha	9.301,300	9.365,200

Fonte: Adaptado de Kirin Holdings (2019).

A produção global de cerveja foi de aproximadamente 191,10 milhões de quilolitros em 2018. China e Estados Unidos apresentaram uma pequena queda em sua produção anual, a qual não impactou na sua colocação entre os primeiros países produtores, sendo que o Brasil, apresentou um aumento de 0,98% em relação a 2017 (KIRIN HOLDINGS, 2019).

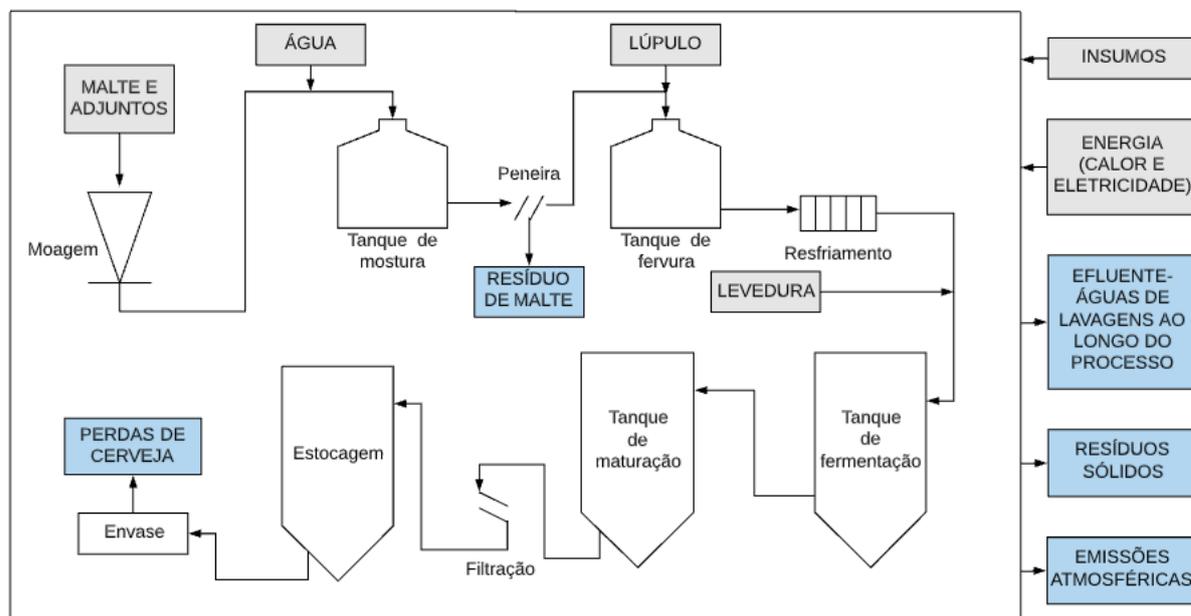
O resíduo de malte é o principal subproduto oriundo da indústria cervejeira, responsável por cerca de 85% do total dos subprodutos gerados no processo, tendo origem na etapa de filtração do mosto antes da fervura, constituindo-se da parte sólida retida (LOPES et al., 2015; MELLO; VERGÍLIO; MALI, 2013; MILDEMBERG, 2019). Sua composição química pode variar conforme o tipo de cevada utilizada, as condições de malteação e mosturação a que este resíduo for submetido no processo de fabricação da cerveja e podendo, ainda, ser alterada pelo tempo de colheita (MELLO; VERGÍLIO; MALI, 2013).

O processo de produção da cerveja (Figura 3) inicia-se com a definição da formulação da bebida a ser produzida, o qual passa por um processo de moagem, que na sequência são adicionados junto com a água no tanque de mostura. Esta etapa tem como produto intermediário o mosto, que continua no processo, e o resíduo gerado é denominado de resíduo de malte úmido, apresentando-se sob a forma de cascas ou farelo (MILDEMBERG, 2019).

Após, tem-se as etapas de fervura, resfriamento, fermentação, maturação, filtração, envase e a pasteurização, obtendo-se assim, a cerveja pronta para consumo. Na etapa de filtração, o mosto tem como finalidade a retirada dos resíduos de grãos de malte. Esse processo ocorre em peneiras que utilizam as próprias cascas do malte presentes no mosto como elementos filtrantes, e a parte sólida que fica retida é, então, o resíduo de malte (LOPES et al., 2015; MILDEMBERG, 2019; ZANUTTO; SILVA, 2016).

Na Figura 3 é apresentado o fluxograma referente ao processo de produção de cerveja simplificado.

Figura 3 - Fluxograma simplificado do processo produtivo de cerveja.



Fonte: Adaptado de Mildemberg (2019).

A disposição final dos resíduos agroindustriais consiste, geralmente, em um problema ambiental, o qual necessita de alternativas para sua aplicação. Uma alternativa seria a conversão deste resíduo em adsorvente *in natura*, também

chamado de biossorventes, ou em carvão ativado a partir de uma origem vegetal, proporcionando atender a demanda para utilização do resíduo.

Geralmente, o resíduo de malte tem destino na produção de ração animal, devido seu alto valor nutricional e seu baixo custo de aquisição, e na produção de pães artesanais (LOPES et al., 2015). Porém, diversos estudos têm proposto outras alternativas para converter esse resíduo de forma a agregar valor, como por exemplo, na produção de biogás (PANJIČKO et al., 2017), desintoxicação de resíduos líquidos (MAITI et al., 2017), preparo de alimentos como biscoitos (CHIŞ et al., 2020), na obtenção de biocombustíveis em biorrefinarias (OUTEIRIÑO et al., 2019), formulações de *snacks* (BIELI et al., 2014) e para produzir bandejas de espuma biodegradável (MELLO; MALI, 2014).

2.3 Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização são muito importantes para identificar as propriedades estruturais e químicas do adsorvente, a destacar: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e O Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, irá interagir com a matéria e fornecer informações como a composição, topografia, textura e características da superfície da amostra, sendo possível avaliar-se a morfologia do resíduo de malte (ANTUNES, 2014).

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite a análise das transições vibracionais entre os níveis de energia das moléculas, proporcionando a detecção da variação do momento de dipolo elétrico da molécula de estudo. Devido ao seu movimento vibracional, ou rotacional, é possível identificar os compostos que contenham ligações covalentes e definir os grupos funcionais orgânicos que possam atuar como sítios de adsorção (MAGNO, 2013; SANTOS, 2018).

O Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) é uma análise importante e muito utilizada para o processo de adsorção, pois esta análise interfere na capacidade de adsorção dos

biossorventes, fornecendo o valor do pH em que o sólido adsorvente possuirá carga eletricamente nula em sua superfície. Logo, o mesmo possibilita prever a carga da superfície do adsorvente, definido como sendo o pH no qual a carga superficial é neutra, ou seja, quando a superfície do adsorvente se comporta como um tampão (ROBLES; REGALBUTO, 2004).

2.4 Vermelho reativo 120

A indústria têxtil em razão de seu alto consumo de água é uma das maiores geradoras de efluentes quando comparadas a diferentes setores industriais. Seu maior consumo de água está entre as etapas de tinturaria e acabamento, que geram de 50 a 100 L de efluente por quilo de tecido produzido (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017).

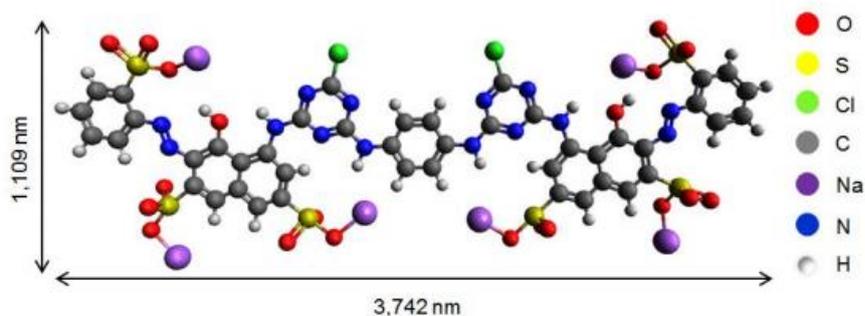
A etapa de tingimento possui uma diversidade e complexidade de produtos químicos que são empregados ao processo e, entre esses produtos, estão os corantes, os quais são compostos orgânicos, caracterizados pela capacidade de absorver luz no espectro visível entre a faixa de 400 nm a 700 nm. Eles são amplamente utilizados na indústria têxtil, e podem ser empregados também em diversas outras indústrias, como a farmacêutica, alimentícia, de plástico, de cosméticos e de couro (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017; BARBOSA et al., 2016; SOUZA, 2013). De uma forma geral, os corantes possuem moléculas pequenas que compreendem dois grupos. O grupo cromóforo, responsável por fornecer cor ao composto através da absorção de uma parte da energia radiante, e os grupos funcionais que se ligam às fibras do tecido (DÁVILA, 2016; SOUZA, 2013).

O corante vermelho reativo 120, *Reactive Red 120* (RR120), utilizado no presente estudo, é usado pela indústria têxtil na etapa de tingimento das fibras, pois possui uma alta estabilidade da cor, sendo um dos principais motivos da sua utilização. Quando disposto inadequadamente pode gerar problemas para a saúde e meio ambiente (BARBOSA et al., 2016; DÁVILA, 2016). Sua ingestão é tóxica e em caso de contato com os olhos causa desconforto, podendo gerar desde irritação moderada até inflamação. O seu contato com a pele pode causar irritação e gerar efeitos crônicos à saúde quando inalado (DÁVILA, 2016). Além disso, é agressivo ao meio ambiente, pois sua presença em meios aquáticos pode diminuir a penetração da luz solar e,

consequentemente, influenciando em diversos fatores ambientais, evidenciando, assim, a importância de sua remoção (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017; ÇELEKLI; AL-NUAIMI; BOZKURT, 2019; DÁVILA, 2016).

O RR120 é um corante de caráter aniônico, da classe azóico, que pode gerar mutações e câncer (DÁVILA, 2016). Os corantes azóicos são caracterizados pela presença de um ou mais grupamentos - N = N -, o qual é chamado de “azo” e possuem ligações com os sistemas aromáticos (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017; DÁVILA, 2016). Na Figura 4 apresenta-se a molécula do corante RR 120, identificando o seu tamanho, sendo que se for maior que o poro do adsorvente, dificulta o processo de adsorção.

Figura 4 - Estrutura molecular do corante vermelho reativo 120.

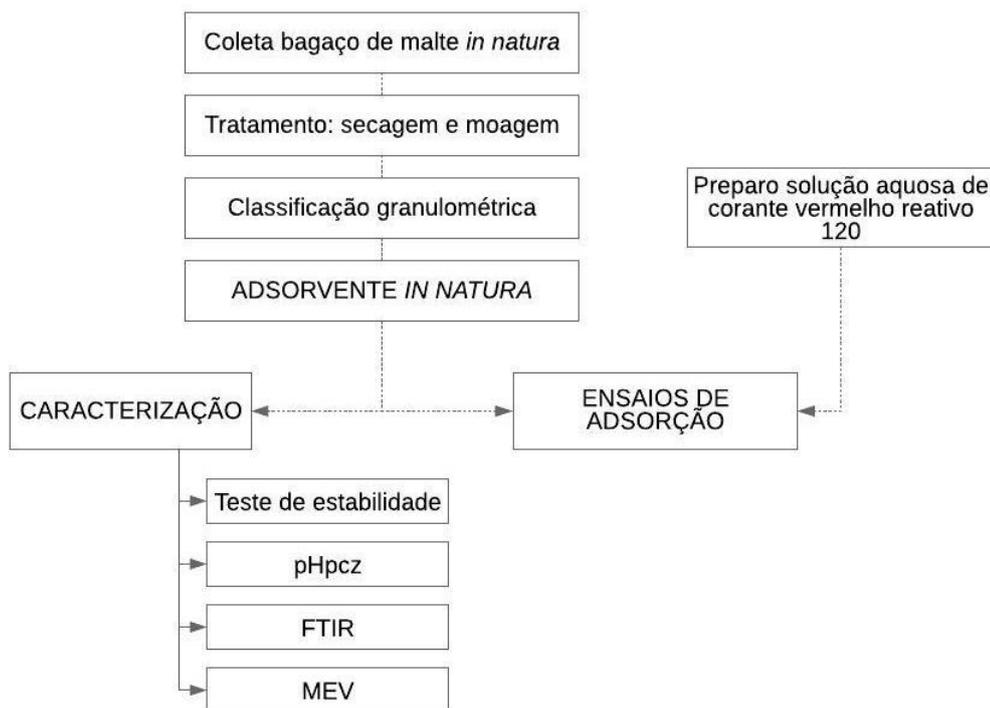


Fonte: Pereira (2018).

3 METODOLOGIA

Este capítulo tem por objetivo a abordagem dos materiais e métodos utilizados para execução do presente estudo e especificar as metodologias desenvolvidas. O procedimento de preparação e as etapas de caracterização do adsorvente estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Autor (2021).

3.1 Obtenção e preparo do adsorvente

O resíduo de malte foi fornecido pela Microcervejaria Takaha Cervejas Especiais, localizada na cidade de Feliz, RS, Brasil. Logo após a coleta, o resíduo de malte foi seco em uma estufa a vácuo com circulação de nitrogênio (*Marconi ma-030*), com a finalidade de minimizar a umidade presente na biomassa proveniente do processo industrial a qual é submetida. A secagem realizada a 105 °C, por 48 horas, proporciona a eliminação da proliferação de microrganismos (BATISTA, 2016).

Após o processo de secagem, o resíduo de malte foi triturado em um liquidificador doméstico, Walita HL 3253 com potência de 60 Hz, visto que não dispomos de moinho de facas no laboratório. A classificação granulométrica foi realizada para as partículas com dimensões na faixa de 150 µm a 600 µm, de acordo

com o estudo de Mildemberg (2019). Para isso, foi empregado um conjunto de peneiras da marca TPL–Tudo Para Laboratórios, com abertura de malha de 20 e 100 mesh (correspondente a 600 μm a 150 μm). Após classificado, acondicionou-se em frasco âmbar, vedado e armazenado em ambiente escuro, para evitar o contato com a umidade do ar, visando a proteção e a não contaminação do material. A este material foi dado o nome de resíduo de malte *in natura* (RMIN).

3.2 Caracterização do resíduo de malte

Para a devida caracterização do resíduo de malte foi empregado um conjunto de técnicas analíticas experimentais, as quais serão apresentadas brevemente a seguir.

3.2.1 Teste de estabilidade de pH

O teste de estabilidade (Figura 6) consistiu na análise da variação de pH do resíduo de malte com o tempo e, para isso, foram adicionados aproximadamente 5,00 g do adsorvente (resíduo de malte *in natura*) em um béquer com 500 mL de água destilada. Esse béquer foi colocado sobre agitador magnético, Even 78HW-1, e ficou sob agitação constante por 8 h e 30 min, sendo verificado seu pH de 30 em 30 minutos, em medidor de pH mPA 210- Lab 1000, a fim de observar as possíveis variações de pH.

Figura 6 - Teste de estabilidade realizado por 8 horas contínuas.



Fonte: Autor (2021).

3.2.2 Potencial de carga zero (pH_{PCZ})

O procedimento para a análise do pH_{PCZ} consistiu em adicionar 0,10 g do adsorvente em 100 mL de água destilada (H₂O). Em frascos Erlenmeyer de 250 mL, foram preparadas as soluções com ajuste de pH inicial com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ para que os seguintes valores de pH fossem obtidos: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 (ROBLES; REGALBUTO, 2004). As soluções permaneceram por 24 h em incubadora *Shaker* modelo LUCA-222 (Figura 7), sob agitação de 100 rpm, em temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C. Metodologia conforme Robles e Regalbuto (2004), o qual o mesmo método foi utilizado por Mazetto et al., (2017) e Oliveira (2016).

Figura 7 - Amostras dispostas em incubadora *Shaker*.



Fonte: Autor (2021).

Após foi determinado o pH de cada uma das soluções para obtenção do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do resíduo de malte e analisado os resultados das leituras dos onze pHs.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, *Fourier transform infrared spectroscopy*, (FTIR) foi realizada em equipamento Nicolet 360 Avatar-Thermo Fisher Scientific. A análise foi conduzida no modo de transmissão, entre 400 a 4000 cm⁻¹. Com os espectros de FTIR foi possível identificar os grupos funcionais orgânicos presentes no resíduo *in natura* e após o ensaio de adsorção.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com a finalidade de determinar a estrutura superficial dos poros do resíduo de malte antes e depois do processo de adsorção. Ela foi realizada com detector de elétrons secundários, tensão de aceleração em 15 Kv, com aumento de 800 e 2000 vezes. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura de bancada (MEV) - TM3030Plus-Hitachi.

3.3 Testes de adsorção

Realizou-se testes de adsorção, tendo como adsorvato o corante RR 120 e como adsorvente o resíduo de malte *in natura*, que serão apresentados brevemente.

3.3.1 Preparo da solução aquosa

O corante utilizado no trabalho foi o corante RR120 comercializado e adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Suas propriedades e características estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades e características gerais do corante RR 120.

Corante	Vermelho Reativo 120
Fórmula Química	$C_{44}H_{24}Cl_2Na_{14}O_{20}S_6Na_6$
Massa molecular (g mol ⁻¹)	1469,98
Nº CAS de identificação	61951-82-4
Absorbância (nm)	535
Referência do produto	R0378-50G
Marca	Sigma-Aldrich
Classe Química	Reativo
Cromóforo	Azo (- N = N -)

Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich (2019).

A solução aquosa para a realização do presente estudo constituiu de uma solução estoque do corante têxtil RR120 com a concentração de 1,00 g L⁻¹, a qual foi preparada a partir da dissolução do reagente em pó, em água destilada e avolumada posteriormente. Essa solução foi armazenada em frasco âmbar, e as demais concentrações para os ensaios foram preparadas a partir dessa solução estoque, de concentração 1000 mg L⁻¹.

3.3.1.1 Varredura e curva de calibração da solução aquosa

Para a obtenção do comprimento de onda no qual o corante absorve maior quantidade de luz, a fim de comparação com a literatura, foi preparada uma solução com concentração de 20 mg L⁻¹, a partir da solução estoque, para realizar a análise de varredura da solução. A varredura foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis, com comprimento de onda na faixa 400 a 900 nm.

Para a curva de calibração foram preparadas soluções de corante com concentrações de 12,5; 25; 50; 75; 100 mg L⁻¹. Fixou-se o comprimento de onda a ser lido a absorção, e fez-se a leitura da relação à absorbância no comprimento de onda fixado. A reta foi obtida com base na Lei de Lambert-Beer, que estabelece relação entre a absorbância da solução e a sua concentração, sendo a equação (1):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Onde: A é o valor da absorção da solução em um determinado comprimento de onda, ε é o coeficiente de absorvidade molar, b o coeficiente que representa o caminho óptico e o termo c representa a concentração da espécie absorvedora dado em mol L⁻¹ (CANASSA; LAMONATO; RIBEIRO, 2018).

3.3.2 Procedimento de adsorção

Para a realização do teste de adsorção foi realizada uma nova solução de vermelho reativo 120, com concentração de 20 mg L⁻¹ e avolumada em água desmineralizada. Em seguida, foram adicionados 100 mL da solução em frasco de vidro e, posteriormente acrescentado 1,00 g do adsorvente resíduo de malte *in natura* neste mesmo frasco, de acordo com Portinho (2016). As amostras foram submetidas a agitação mecânica em agitador de bancada, Ethik Technology, 100 rpm, com tempo fixo de 1 hora. Após, foi realizada uma filtração simples para ler-se a alíquota em espectrofotômetro ultravioleta visível (UV-Vis), CRG series-Hitachi, com comprimento de onda máximo de 535 nm, conforme varredura realizada na amostra. Este resultado está de acordo com Dávila (2016) e com a ficha de informação de segurança para produtos químicos (FISPQ) do reagente fornecido pelo fabricante (SIGMA-ALDRICH, 2019). Antes e após a adsorção foi verificado o pH da solução e sua

condutividade elétrica, DM 31-Digimed, a fim de coletar dados para entendimento dos resultados, assim como a realização do teor de sólidos.

A determinação da eficiência de remoção foi realizada por meio da equação (2):

$$R, \% = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde: R é o percentual de remoção, C_i e C_f são as concentrações inicial e final da solução aquosa de vermelho reativo 120, em mg L^{-1} .

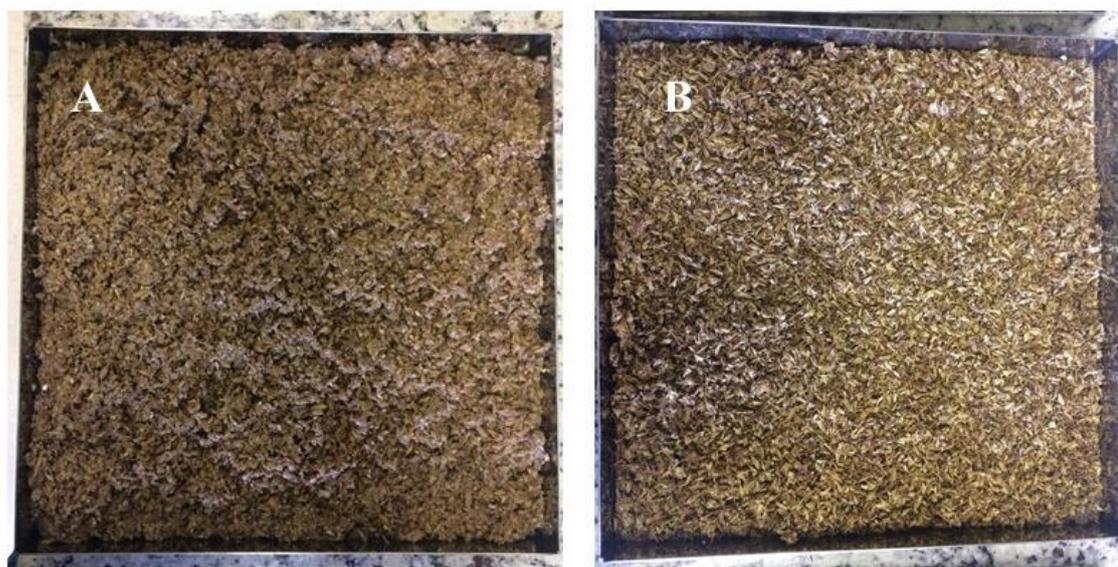
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresentará a obtenção e caracterização do adsorvente *in natura* e os testes de adsorção, discutindo e correlacionando-os com a literatura.

4.1 Obtenção e caracterização do adsorvente

Segundo Mussatto, Dragone e Roberto (2006), o resíduo de malte é um material fibroso que contém um teor de umidade que varia de 77-81%, em virtude da etapa do processamento que o origina. Pode-se evidenciar através da Figura 8A que o resíduo de malte apresenta uma aparência pastosa, após o processamento da cerveja. Já a Figura 8B mostra o resíduo de malte após ser submetido a secagem, onde suas partículas ficaram mais soltas entre si, ocasionando na mudança de tamanho e forma do seu grão, devido a redução do teor de umidade em seu interior.

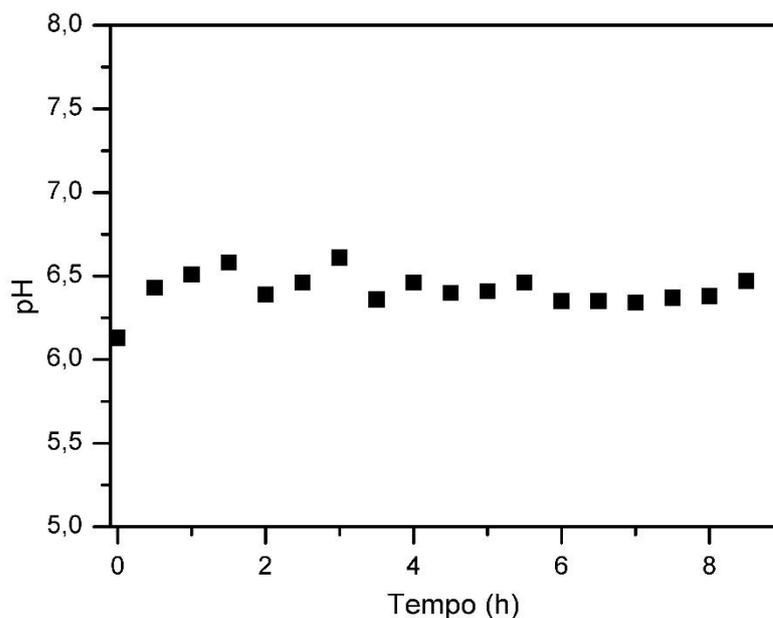
Figura 8 - A) resíduo de malte antes da secagem e B) resíduo de malte após a secagem.



Fonte: Autor (2021).

Após a secagem, foi realizado um teste de estabilidade do pH, a fim de verificar se o resíduo de malte liberaria alguma substância que interferisse no pH. A Figura 9 mostra os resultados dos ensaios de estabilidade de pH.

Figura 9 - Gráfico de medições de pH durante o período de 8 horas.

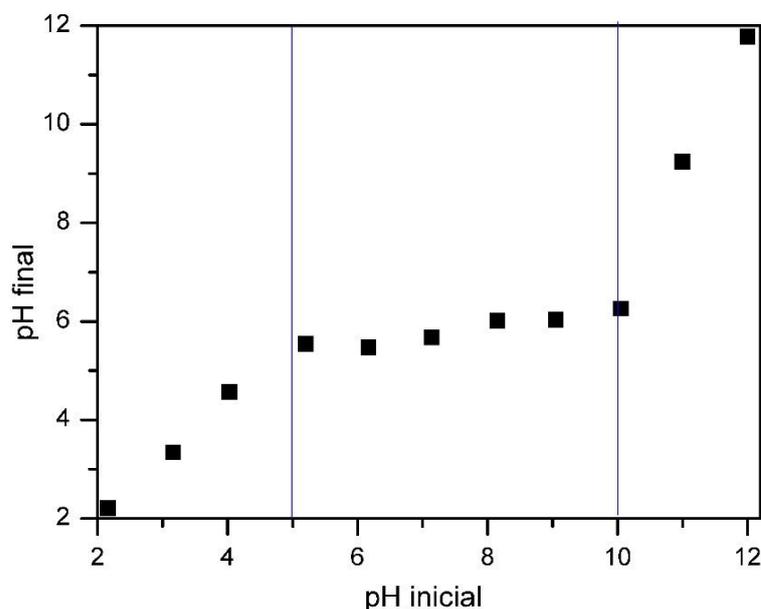


Fonte: Autor (2021).

A partir do teste de estabilidade, foi possível evidenciar que o resíduo de malte não liberou para o meio aquoso substâncias capazes de alterar bruscamente o pH, visto que o pH não apresentou oscilação brusca durante o período de análise. Assim, pôde-se constatar que a solução aquosa que ficou em contato com o resíduo de malte *in natura* apresentou pH estável. Também, foi possível observar que o pH se manteve próximo da neutralidade, apresentando valor médio de $\pm 6,41$ com desvio padrão de 0,1046.

A fim de verificar o potencial do resíduo de malte para adsorção de espécies catiônicas e aniônicas, foi determinado o pH_{PCZ} . A partir dos valores de pH inicial e final da solução, foi possível construir um gráfico do pH inicial *versus* pH final (Figura 10). O ponto de carga zero foi calculado através da medida dos pontos de inflexão da curva.

Figura 10 - Comportamento do pH final em função do pH inicial da fase aquosa em análise de pH_{PCZ} .



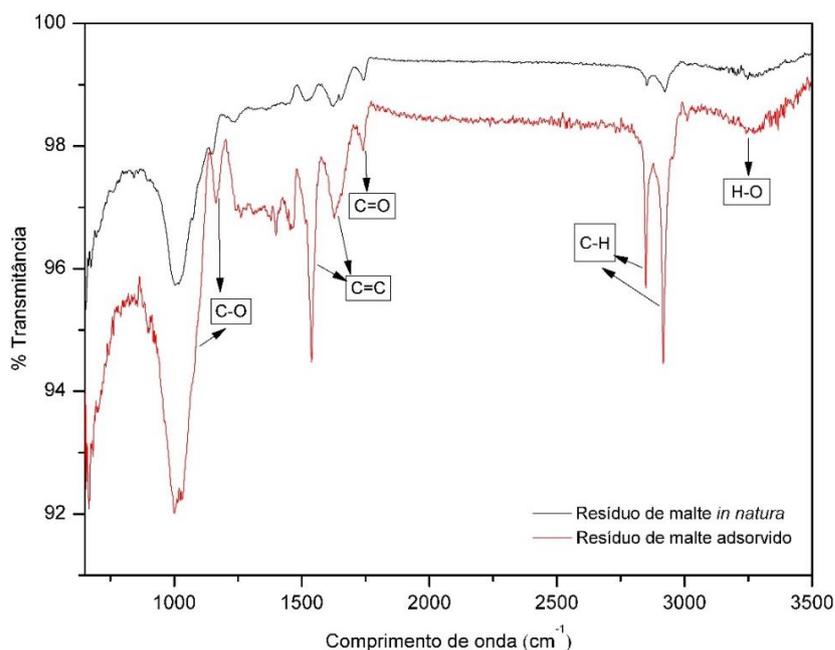
Fonte: Autor (2021).

Observando o comportamento do pH final em função do pH inicial da fase aquosa, entre os valores de pH inicial 5,00 e 10,00 (ver Figura 10), aproximadamente, verifica-se que a carga superficial líquida é próxima da neutralidade. O valor médio do pH_{PZC} obtido para o resíduo de malte foi de 6,00. Esse valor está de acordo com a literatura, uma vez que é próximo ao encontrado por Mazetto et al (2017), que realizou o estudo para determinação do pH_{PZC} do resíduo de malte e obteve como resultado o valor de 6,65. A diferença de resultados entre os valores obtidos e a literatura, pode estar relacionado com o erro do equipamento e com o lote do resíduo de malte, o qual variará como, por exemplo, a cevada, época de colheita e maltagem (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006).

É importante destacar que para valores abaixo do pH_{PCZ} obtido, tem-se a superfície do adsorvente carregada positivamente, o que proporciona uma adsorção maior de ânions, a fim de balancear as cargas positivas. Sendo assim, há maior facilidade da adsorção de espécies aniônicas, como é o caso do Vermelho Reativo 120 (DEOLIN et al., 2013; MAZETTO et al., 2017; OLIVEIRA, 2016). Quando o pH da solução for acima do valor de pH_{PZC} , os cátions serão adsorvidos com maior facilidade, para balancear as cargas negativas presentes, tornando fácil a remoção de espécies catiônicas (DEOLIN et al., 2013; MAZETTO et al., 2017; OLIVEIRA, 2016).

Os grupos funcionais de superfície constituem os sítios ativos presentes no adsorvente, sendo responsáveis pela carga superficial devido à sua dissociação. Eles capturam as espécies encontradas em meio aquoso a serem adsorvidas, podendo sofrer variação com o pH, destinando o mecanismo para adsorção catiônica ou aniônica (OLIVEIRA, 2016). A fim de identificar os grupos funcionais da superfície do resíduo de malte foi realizada a análise de FTIR, conforme apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Espectro de resíduo de malte in natura (RMIN) e resíduo de malte após adsorção (RMAD).



Fonte: Autor (2021).

Os espectros mostram uma banda leve de absorção com interferência na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} , com pico em 3246,44 cm^{-1} para RMIN e de 3247,69 cm^{-1} para RMAD. Este comprimento de onda representa as vibrações do estiramento da ligação -OH, grupo hidroxila, observado mesmo com interferência, grupo que é visto em bandas entre 3200 e 3650 cm^{-1} (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2009). Nesta região do espectro, o grupo hidroxila pode ser atribuído a celulose, grupos lignina ou hemicelulose presentes no resíduo de malte (FERRAZ et al., 2015; FONTANA et al., 2016). Segundo os estudos de Stjepanović et al. (2019), esses picos podem ser atribuídos a vibrações de alongamento -OH devido à ligação de hidrogênio inter e intramolecular das fibras poliméricas como celulose e lignina.

As bandas entre 2750 e 3000 cm^{-1} apresentam picos para amostra RMIN de 2925,59 cm^{-1} e 2854,95 cm^{-1} para RMAD. Essa região corresponde aos alcanos,

vibrações do estiramento C–H em cadeias alifáticas, grupo funcional identificado entre comprimentos de onda de 3000 e 2850 cm^{-1} (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2009). Segundo os estudos de Ferraz et al. (2015), Fontana et al. (2016) e Stjepanović et al., (2019), os picos entre 2960 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} demonstram a presença de (CH_2 e CH_3), carbono primário e carbono secundário, picos que podem pertencer à celulose, lignina ou hemicelulose.

Também foi possível observar três picos com grupo funcionais semelhantes, C=O, entre as bandas 1500 e 2000 cm^{-1} . O pico em 1739,33 cm^{-1} para RMIN e 1739,56 cm^{-1} para RMAD, região característica de um aldeído, identifica a vibração do estiramento do grupo carbonila, o qual é identificado entre os picos 1740 e 1720 cm^{-1} (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2009). Santos et al. (2015) identificaram pico semelhante e atribuíram aos grupos éster acetil e urônico (ácido de açúcar produzido durante o processo cervejeiro), como pertencentes a hemicelulose ou à ligação de éster do grupo carboxílico presente na lignina e/ou na hemicelulose.

O pico de 1621,02 cm^{-1} para RMIN e 1627,63 cm^{-1} para RMAD são referentes à alceno C=C, identificado entre as bandas de 1600 a 1680 cm^{-1} (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2009), pico semelhante ao encontrado no estudo de Stjepanović et al., (2019), o qual aborda que ele está associado a grupos cíclicos aromáticos. E a banda de 1537 cm^{-1} para RMIN e 1539,02 cm^{-1} para RMAD é um alceno identificado como aromático entre 1475 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2009), atribuídos aos anéis aromáticos encontrados em lignina (FERRAZ et al., 2015; FONTANA et al., 2016).

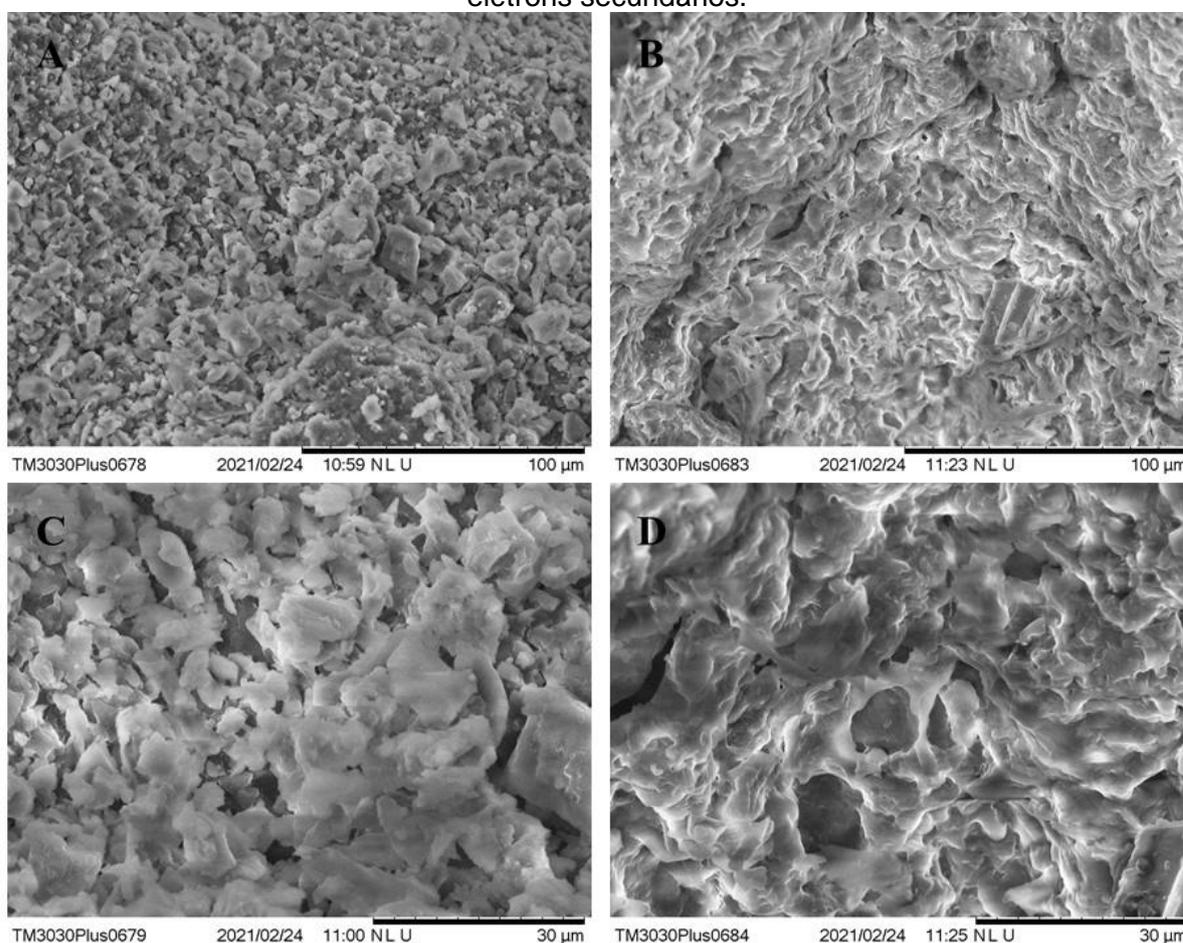
Os picos observados em 1150,61 cm^{-1} para RMIN e 1166,01 cm^{-1} RMAD podem ser atribuídos ao estiramento da ligação C–O de grupos carboxílicos, álcoois, éter, éster e anidros (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2009). Fontana et al. (2016) encontraram picos semelhantes em seu estudo, caracterizando esta banda com a possibilidade de ser um grupo carboxílico, éter alifático ou álcool terciário, os quais são evidenciados entre as regiões de 1070 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} .

Por meio da identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do resíduo do malte, antes e após o processo de adsorção do corante, foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície do bioissorvente, os quais estão relacionados principalmente à presença de celulose, hemicelulose e lignina, como visto nos trabalhos de Ferraz et al. (2015) e Fontana et al. (2016).

Também, foi possível observar que as bandas do RMAD, representadas em linha vermelha, possuem maior intensidade de pico quando comparadas ao RMIN, representada em linha preta, efeito que pode estar ligado diretamente à adsorção do corante na superfície do resíduo de malte (FONTANA et al., 2016).

Por fim, uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi realizada a fim de avaliar a morfologia do resíduo de malte antes e após o ensaio de adsorção. Os resultados da análise de MEV são mostradas na Figura 12.

Figura 12 - A) RMIN e B) RMAD são imagens com aumento de 800x com feixe de elétrons secundários e C) RMIN e D) RMAD, são imagens com aumento de 2000x com feixe de elétrons secundários.



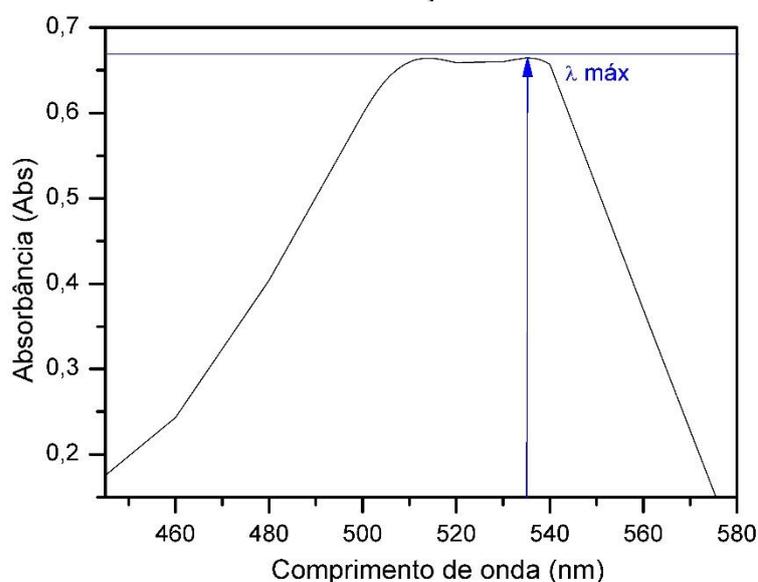
Fonte: Autor (2021).

Por meio da Figura 12, constata-se que RMAD apresenta agregados maiores e mais inchados quando comparado ao RMIN, provavelmente, devido a adsorção do corante RR120 sobre a superfície do adsorvente.

4.2 Testes de adsorção

A curva de varredura foi realizada na solução do corante RR 120, para determinação do seu comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$). O corante apresentou a maior absorção da radiação UV/Vis em 535 nm (indicado pela seta azul), mesmo valor apresentado na literatura por Dávila (2016) e pelo fabricante do reagente Sigma-Aldrich (2019) (Figura 13).

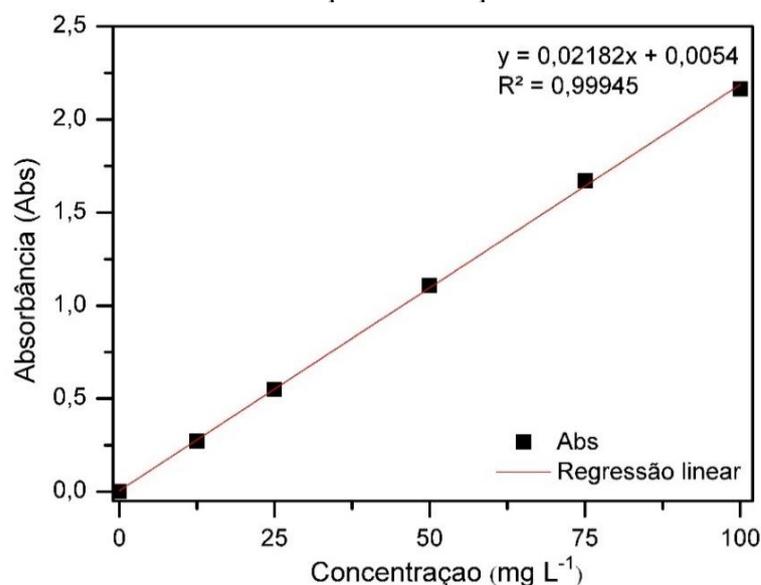
Figura 13 - Gráfico de varredura da solução de corante vermelho reativo 120.



Fonte: Autor (2021).

Após, construiu-se a curva calibração com o $\lambda_{m\acute{a}x}$ do corante (535 nm), determinado pela curva varredura. Com os dados da análise, construiu-se um gráfico de concentração do adsorvato *versus* absorbância, formando a curva de calibração do corante (Figura 14). A representação gráfica, com a equação da reta e o coeficiente de correlação, foram utilizados para determinação da concentração das soluções utilizadas no processo de adsorção.

Figura 14 - Gráfico da curva de calibração da solução de corante vermelho reativo 120.



Fonte: Autor (2021).

As concentrações iniciais e finais das soluções foram determinadas com base na equação obtida através da curva de calibração do corante (Figura 14) e, a partir desses valores, pôde-se calcular o percentual de remoção do corante. Os resultados dos ensaios de adsorção realizados a fim de determinar a eficiência de remoção do corante, estão apresentados na Tabela 3 e identificados por experimento.

Tabela 3 – Experimentos de remoção da solução RR 120, 20 mg L⁻¹, em 1,00 g de RMIN, por 1h a agitação 100 rpm.

Experimento	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	pH		Condutividade (μS cm ⁻¹)		% de remoção
		inicial	final	inicial	final	
1	22,64	6,85	6,08	25,7	123,9	29,90
2	21,92	6,51	5,89	24,7	147,2	30,34

Fonte: Autor (2021).

Nos valores iniciais e finais de pH houve pouca variação e esse comportamento pode estar corroborado pelo teste de estabilidade, onde o pH do malte se mostrou estável durante oito horas, com mínimo de oscilação.

Referente à estrutura do resíduo de malte, o mesmo é um material lignocelulósico em que o pH da solução pode influenciar no equilíbrio e dissociação de seus grupos funcionais. Ele apresenta pH_{PCZ} 6,00 que pode estar relacionado à eficiência de remoção relativamente baixa, uma vez que o pH médio da solução aquosa é 6,57, levemente acima do pH_{PCZ}, considerado pH neutro. O adsorvente apresenta cargas predominantemente negativas em sua superfície quando o pH da

solução está acima do seu pH_{PCZ} , exibindo comportamento de atrair cátions, e repelir corantes de origem aniônica, devido as cargas negativas que entram em contato com a água e repelem íons (VASQUES et al., 2011).

O pH_{PCZ} em 6,00 indica que o adsorvente pode obter boas remoções em solução de pH de caráter ácido ou corantes catiônicos, pois com solução de pH abaixo do pH_{PCZ} , os grupos funcionais não estarão dissociados e provavelmente protonados, ou seja, estarão em condições ácidas e o material apresentará um comportamento de atrair ânions (OLIVEIRA, 2016).

Com base nos dados de pH_{pcz} , o pH do meio não favoreceria a adsorção em resíduo de malte, porém obteve-se remoção de 30,12% com desvio padrão de 0,31 para o corante RR 120, a qual pode ser associada a interações físicas e/ou químicas, entre a superfície do adsorvente e a molécula do adsorvato. Na análise de FTIR do adsorvente, há os grupos hidroxilas em sua superfície, grupos que podem interagir por meio de ligações de hidrogênio com a molécula do corante, a qual possui nitrogênio em anéis aromáticos, forças intermoleculares que manterão o corante na superfície do adsorvente (SOTELO et al., 2012).

A condutividade elétrica da solução foi um fator que aumentou após o teste de adsorção, inicialmente a solução apresentou uma média de condutividade elétrica de $25,2 \mu S \text{ cm}^{-1}$ e após o processo de adsorção $135,5 \mu S \text{ cm}^{-1}$. Isto mostra que na solução há aumento da concentração de íons e isso pode estar vinculado aos íons de Cloro (Cl^-), Sódio (Na^+) íons oxigenados de enxofre (SO_3^{2-} ou SO_4^{2-}) provenientes de grupos sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) presentes na molécula do corante RR 120 (ATKINS; DE PAULA, 2014).

A Tabela 4 mostra uma compilação da eficiência de remoção de diferentes estudos que utilizaram resíduo de malte como adsorvente.

Tabela 4 – Estudos com resíduo de malte como adsorvente para corantes têxteis.

Adsorvato	Adsorvente	Condições operacionais	% Remoção	Referência
Vermelho reativo 120	Resíduo de malte <i>in natura</i>	Agitação=100 rpm; Adsorvente=10 g L ⁻¹ ; C _i = 20 mg L ⁻¹ ; t = 1 h.	30,12 ± 0,31	Presente estudo
Azul de anilina Laranja acridina Verde metílico Vermelho congo Violeta Cristal	Resíduo de malte modificado com ferro	Adsorvente= 0,3 g L ⁻¹ ; C _i = 70 mg L ⁻¹ ; t = 4 h.	71 26 1 2 75	Safarik; Horska; Safarikova (2011)
Laranja solimax	Resíduo de malte <i>in natura</i>	Agitação=150 rpm; pH = 1,5; C _i = 50 mg L ⁻¹ ; t = 2 h.	97,7	Fontana et al. (2016)
Azul de metileno	Carvãoativado de resíduo de malte	Adsorvente= 2 g L ⁻¹ ; C _i = 100 mg L ⁻¹ ; t = 1 h.	99	Mildenberg, (2019)
	Resíduo de malte <i>in natura</i>		10	
Azul de metileno	Resíduo de malte pirolisado	Agitação=150 rpm; Adsorvente=1,0 g L ⁻¹ ; pH = 6,5; C _i = 50 mg L ⁻¹ ; t = 2 h.	40	Franciski et al. (2018)
	Resíduo de malte após ativação por pirolise e CO ₂		70	

Fonte: Autor (2021).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4, as eficiências de remoção são bastante variáveis, podendo ser alteradas conforme o adsorvato, condições operacionais estabelecidas, como a quantidade de adsorvente e pH do meio. A remoção encontrada no presente estudo, de 30,12% foi satisfatória, pois nas condições operacionais utilizadas não houve emprego de tratamentos físicos nem químicos adicionais no adsorvente. É importante ressaltar que o resíduo de malte foi seco após seu recebimento da cervejaria e não houve ajuste de pH da fase fluida, conforme pode ser visto nas condições operacionais na tabela 4 realizadas por Fontana et al. (2016), sem lavagem prévia e, ainda assim, foi possível observar uma eficiência de remoção superior aos estudos de Franciski et al. (2018) e Safarik, Horska e Safarikova (2011).

5 CONCLUSÃO

A contaminação de corpos hídricos com corantes têxteis, mesmo lançados em baixas concentrações, é um problema enfrentado pelas indústrias, os quais podem ser minimizados com o uso de processos de separação alternativos. Tendo-se a adsorção a partir de biossorvente se mostrado eficiente, devido a possibilidade das moléculas do corante se aderirem à superfície do sólido adsorvente. O RMIN através do presente estudo, mostrou uso potencial para a remoção de corante RR 120 em solução aquosa.

A caracterização em análise de FTIR mostrou estabilidade quando há interação do adsorvente com o meio aquoso na presença do corante RR 120, pois não houve mudança e aumento de grupos funcionais no resíduo após o processo de adsorção. Além disso, as imagens morfológicas da superfície do adsorvente possibilitaram a caracterização superficial, indicando uma estrutura mais inchada após a adsorção do corante. Por meio dos testes de adsorção, foi possível observar que o RMIN apresentou eficácia de remoção de corante RR 120 satisfatória, proporcionando uma remoção de 30,12% com desvio padrão de 0,31.

Vale ressaltar que esse teor de remoção foi alcançado com um resíduo de baixo custo, sem tratamento prévio e sem ajuste de pH da solução aquosa, o qual devido ao pH_{PCZ} encontrado para o malte, poderia favorecer a remoção em pH ácido. Por fim, a partir dos resultados obtidos no presente estudo e dos desafios encontrados, pode-se afirmar que o RMIN apresenta grande potencial no tratamento de efluentes contendo RR 120, quando não submetido a mudanças nas suas condições.

Sugere-se para trabalhos futuros, a realização de ensaios de determinação de pH, tempo de residência, concentração de sólido adsorvente, concentração de adsorvato e, por fim, a determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção, para otimização deste estudo. Essas etapas possibilitarão verificar a condição de maior eficiência de remoção do Vermelho 120 com o resíduo de malte *in natura*, testes que foram impossibilitados de realização devido ao momento atual de pandemia COVID-19.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. R. de; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. *Conexão água*. 2017. Disponível em: <<https://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>>. Acesso em: 3 abr. 2020.
- ANTUNES, M. **Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso**. 2014. Dissertação–Programa de pós-graduação em materiais, Universidade de Caxias Do Sul, Caxias do Sul, 2014.
- ARAÚJO, K. S. de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Rev. Ambient. Água*, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico- química: fundamento**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- BARBOSA, F. P. et al. Degradação do corante vermelho reativo 120 por fotólise empregando uma porfirina de zinco imobilizada em sílica-gel cloropropila. In: 39^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, Goiânia. Sociedade Brasileira de Química, 2016.
- BATISTA, E. A. **Estudo do processo de secagem do resíduo de malte gerado na produção de cerveja**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso–Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.
- BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (persea americana mill) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal**. 2015. Dissertação–Departamento de pós-graduação em ciências dos materiais, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2015.
- BIELI, B. C. et al. Produção de snack extrusado com adição de farinha de bagaço de malte. *Revista Tecnológica*, Edição Especial 2014, p. 321–326, 2014.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*. v. 30, n. 3, 2007.
- BRASIL. 6.938. Lei da Política Nacional do Meio Ambiente. 31 ago. 1981, Sec. Art. 3º. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/1980-1987/lei-6938-31-agosto-1981-366135-norma-pl.html>>. Acesso em: 20/03/21.
- CANASSA, T. A.; LAMONATO, A. L.; RIBEIRO, A. V. Utilização da lei de Lambert-Beer para determinação da concentração de soluções. *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*, v. v.1, n. n.2, 2018.
- CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 3º ed. São Paulo: Editora Técnica Ltda, 2016.

ÇELEKLI, A.; AL-NUAIMI, A. I.; BOZKURT, H. Adsorption kinetic and isotherms of Reactive Red 120 on Moringa oleifera seed as an eco-friendly process. **Journal of Molecular Structure**, v. 1195, p. 168–178, nov. 2019.

CHIŞ, M. S. et al. Fatty Acids, Volatile and sensory profile of multigrain biscuits enriched with spent malt rootles. **Molecules**, v. 25, n. 3, p. 442, 21 jan. 2020.

DÁVILA, I. V. J. **Remoção de vermelho reativo 120 em solução aquosa usando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes**. 2016. Dissertação–Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2016.

DEOLIN, M. H. da S. et al. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: VIII Encontro internacional de produção científica, Maringá, 2013.

ECYCLE, E. **Poluição da água: tipos, causas e consequências**. 2020. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/2945-poluicao-da-agua.html>>. Acesso em: 3 abr. 2020.

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

FERREIRA, L. O. **Biossorção de corantes catiônicos utilizando biomassa residual de microalgas**. 2018. Trabalho de conclusão de curso–Departamento de engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

FONTANA, K. B. et al. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329–336, fev. 2016.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1

FRANCISKI, M. A. et al. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, ago. 2018.

FRANCO, M. A. E. de. **Adsorção de fármacos em carvão ativado : processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. 2018. Tese–Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2018.

FREITAS, M. P. A. de. **Biossorção de corante reativo utilizando biomassa residual de origem lignocelulósica e fúngica**. 2018. Dissertação–Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

GAMA, M. R. Fenton Processes as an Alternative to the removal of endocrine disruptors and other environmental pollutants. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, 2012.

GIUSTINA, S. V. D. **Avaliação respirométrica de reatores biológicos associados à membranas no tratamento de efluentes hospitalares sob condições de choque de fármacos**. 2014. Tese–Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2014.

HARO, N. K. **Remoção dos fármacos atenolol, paracetamol e ampicilina por adsorção em carvão ativado**. 2017. Tese–Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2017.

HOWE, K. J. et al. **Princípios de tratamento de água**. São Paulo: Cengage, 2016.

KASPERISKI, F. M. **Remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos usando biomassa vegetal residual talo de açaí modificada com CTAB**. 2017. Dissertação–Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2017.

KIRIN HOLDINGS. **Kirin Beer University Report Global Beer Production by Country in 2018**. 2019. Disponível em: <https://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2019/1003_01.html>. Acesso em: 18 mar. 2021.

LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, dez. 2017.

LOPES, C. R. et al. **Estudo cinético de desidratação e caracterização do bagaço de malte resíduo da indústria**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química Em Iniciação Científica, 11^a Edição, Campinas. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/estudo-cintico-de-desidratao-e-caracterizao-do-bagao-de-malte-resduo-da-indstria-20048>>. Acesso em: 23 out. 2019.

MACHADO, F. M. **Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico**. 2012. Tese–Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2012.

MAGNO, L. N. **Látex de mangabeira para aplicações biomédicas e tecnológicas**. 2013. Dissertação –Instituto de Física, Universidade Federal De Goiás, Goiânia, 2013.

MAITI, S. et al. Two-phase partitioning detoxification to improve biobutanol production from brewery industry wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 1100–1108, dez. 2017.

MAPA/SDA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário da Cerveja 2019, 2020. Disponível em:< <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/publicacoes/anuario-da-cerveja-2019/view>>. Acesso em:6 fev. 2021.

MATOS, S. P. de. **Operações unitárias fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos**. 1. ed. São Paulo: Editora Saraiva, 2015.

MAZETTO, I. A. et al. Caracterização de biomassas de uva-do-japão e bagaço de malte como adsorventes através da análise do ponto de carga zero. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Química Em Iniciação Científica, 12ª Edição, São Carlos. Disponível em: <<https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/caracterizacao-de-biomassas-de-uva-do-japo-e-bagao-de-malte-como-adsorventes-atravs-da-analise-do-ponto-de-carga-zero-26110>>. Acesso em: 14 nov. 2019.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, abr. 2014.

MELLO, L. R. P. F.; VERGÍLIO, R. M.; MALI, S. Caracterização química e funcional do resíduo fibroso da indústria cervejeira. **BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 2, n. 3esp, p. 191–194, 5 ago. 2013.

MILDEMBERG, A. N. **Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno**. 2019. Dissertação–Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

MIRANDA, C. B. et al. Processos oxidativos avançados: utilização da fotocatalise heterogênea na degradação de fenol. In: XIV Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental. Editora Edgard Blücher, Brasília. 2016. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/24020>>. Acesso em: 21 out. 2019

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

OLIVEIRA, F. M. de. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. 2016. Dissertação–Programa De Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

OLIVEIRA, G. R. **Tecnologia, produção artesanal de cerveja e o artesanato: a gênese de uma nova revolução cervejeira**. Tese–Escola da Administração, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2019

OLIVEIRA, J. D. M. DE; PACHECO, J. G. A. **Fotocatalisadores para degradação de corante têxtil em processo foto-fenton heterogêneo**. In: XXIII CONIC, VII CONIT, IV ENIC. 2015. Disponível em: <https://www.ufpe.br/documents/616030/926763/Fotocatalisadores_para_degr.pdf/83051894-a1c8-43bc-87db-9c98a693415b>. Acesso em: 18 mar. 2021.

OLIVEIRA, R. F.; SCHREDER, N. T.; LODI, L. F. Avaliação do uso de ultrassom na modificação do resíduo de crambe abyssinica para uso como biossorvente na adsorção de paracetamol. In: Congresso Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo. p. 5, 2017. Disponível em:< <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2019/08/ultrassom-residuo-crambe-biossorvente-paracetamol-1.pdf>>. Acesso em:21 nov. 2019.

OUTEIRIÑO, D. et al. Biorefining brewery spent grain polysaccharides through biotuning of ionic liquids. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, p. 265–274, jan. 2019.

PANJIČKO, M. et al. Biogas production from brewery spent grain as a mono-substrate in a two-stage process composed of solid-state anaerobic digestion and granular biomass reactors. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 519–529, nov. 2017.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 4ª edição ed. Stamford, CT: Cengage Learning, 2009.

PEREIRA, A. R. **Reator biológico com membrana (mbr) aplicado ao tratamento de esgotos gerados por unidades residenciais unifamiliares**. 2016. Dissertação–Departamento de Engenharia Civil d Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

PEREIRA, I. C. **Lodo secundário de esgoto sanitário como adsorvente alternativo para remoção de corante vermelho reativo 120 em solução aquosa**. 2018. Dissertação–Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. Nova Iorque: Mc Graw Hill, 2007.

PIETROBELLI, J. M. T. de A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita Egeria densa**. 2007. Dissertação–Desenvolvimento de Processos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

PINTO, G. M. F. et al. Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 219–224, set. 2014.

PINTO, R. B. **Remoção do corante têxtil preto de remazol B de soluções aquosas usando adsorventes a base de casca de pinhão**. 2012. Dissertação – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.

PORTINHO, Rodrigo. **Aproveitamento do engaço da uva para remoção da cafeína por adsorção**. 2016. Dissertação – Departamento De Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, nov. 2017.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane**. University of Illinois, Chicago, 2004

SAFARIK, I.; HORSKA, K.; SAFARIKOVA, M. Magnetically modified spent grain for dye removal. **Journal of Cereal Science**, v. 53, n. 1, p. 78–80, jan. 2011.

SANTOS, A. H. dos. **Avaliação da remoção de bisfenol-A em matriz aquática através de adsorção em casca de *Arachis hypogaea* L.** 2018. Dissertação–Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SANTOS, D. M. dos et al. Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 125–133, out. 2015.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de dados de segurança - vermelho reativo 120**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=R0378-50G&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt®ion=BR&focus=product>>. Acesso em: 20 mar. 2020.

SILVA, A. B. C. et al. Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção do corante têxtil Direct Blue de uma solução aquosa. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.

SOTELO, J. L. et al. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 7, p. 967–974, jul. 2012.

SOUZA, F. S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O_3 , O_3/UV , O_3/Fe^{2+} , $O_3/UV/Fe^{2+}$) visando o tratamento de efluentes hospitalares**. 2016. Tese–Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SOUZA, N. K. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. Dissertação–Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Ambiental, Universidade Federal De Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

SOUZA, Neyliane Costa de. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011. Tese–Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SPERLING, Marcos Von. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. 2º ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

SPESSATO, L. et al. KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 499–505, jun. 2019.

STJEPANOVIĆ, M. et al. Adsorptive removal of nitrate from wastewater using modified lignocellulosic waste material. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 535–544, jul. 2019.

VASQUES, A. R. et al. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245–252, set. 2011.

ZANELLA, Odivan. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos de sorção/regeneração**. 2012. Dissertação–Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZANUTTO, A.; SILVA, B. C. D. **Avaliação do bagaço de malte como bioissorvente do corante amarelo reafix B2R**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso–Departamento Acadêmico De Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016.