

POTENCIAL DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO BAGAÇO DE MALTE *IN NATURA* POR MEIO DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2²

R. C. A. LIMA¹, K. ZAPELÃO¹, D. F. S. PARLADORE¹ e A. ANSCHAU¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Engenharia Bioprocessos e Biotecnologia
E-mail para contato: andreaanschau@utfpr.edu.br

RESUMO – Buscando analisar os efluentes das indústrias têxteis, o objetivo deste trabalho foi avaliar o bagaço de malte como adsorvente do corante azul de metileno. Foi feito um Planejamento Fatorial 2² onde foram estudadas diferentes granulometrias de bagaço de malte (20, 40 e 60 mesh) e pH da solução de corante (3,0, 6,0 e 9,0). Os resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e teste Tukey, de forma a identificar diferenças com significância estatística na porcentagem de remoção do corante azul de metileno e na quantidade de corante absorvida pelo bagaço de malte. Todos os experimentos resultaram em remoção acima de 90% de corante. Através do Teste de Tukey, observou-se que não houve diferença estatisticamente significativa na entre os pontos centrais (40 mesh; pH 6). A partir da curva de contorno, verifica-se que a maior remoção de azul de metileno ocorre utilizando granulometria maior e em pH acima da neutralidade. É possível verificar que a granulometria apresentou maior influência na remoção de corante do que pH, o que já havia sido comprovado na ANOVA. Os próximos estudos serão feitos com granulometria intermediária (40 mesh) e pH 6,65, definido anteriormente a partir da análise do ponto de carga zero do bagaço de malte. Este fato é vantajoso uma vez que a necessidade de ajuste de pH de um efluente demandaria de tempo e reagentes químicos que podem encarecer o processo.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Mello (2014) a caracterização da biomassa é quem determina a escolha do processo de conversão e as dificuldades de processamento subsequentes que possam surgir. Para se caracterizar biomassa devem-se conhecer suas propriedades físicas e sua composição química. A utilização de biomassas se enquadra perfeitamente no conceito de desenvolvimento sustentável, além de reduzir custos e não agredir o meio ambiente (Cordeiro, 2011).

Durante a produção de cerveja gera-se um resíduo que é considerado um subproduto industrial com baixo valor agregado e é resultante da fase inicial do processo como uma fração sólida de malte de cevada remanescente após a produção de mosto, denominado de bagaço de malte de acordo com Stojceska & Ainsworth (2008); Waters *et al.* (2012)

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e uma sólida, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido

ocorrendo uma tendência de acúmulo de uma substância (adsorvato) sobre a superfície da outra (adsorvente) (McCABE *et al.*, 2001).

De acordo com Dallago *et al.*, (2005) atualmente o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa. Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados, em substituição ao carvão ativado, como adsorventes para a eliminação de corantes têxteis, tais como argilas, bagaço de cana, madeira e outros resíduos celulósicos.

Neste experimento, foi utilizado o bagaço de malte *in natura*, subproduto da indústria cervejeira com o objetivo de avaliar sua capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

1.1. Materiais e Métodos

Adsorvente: O bagaço de malte foi cedido pela micro cervejeira Schaf Bier, localizada na cidade de Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Para o preparo do bagaço de malte, o mesmo foi submetido à lavagem com água corrente, para a remoção das impurezas, seguido de secagem em estufa. Após, foi feita a moagem dos grãos utilizando um moinho de facas, para obtenção de diferentes granulometrias (20, 40 e 60 mesh).

Planejamento Fatorial Completo 2²: Para estudar o efeito da granulometria (20, 40 e 60 mesh) e do pH (3,0; 6,0; 9,0), foi feito um Planejamento Fatorial Completo 2², com 3 pontos centrais, num total de 7 ensaios. Os ensaios de adsorção em sistema em batelada foram realizados adicionando-se 0,3 g do adsorvente em 50 mL de solução de azul de metileno (100 mg/L), em frascos Erlenmeyers de 125 mL, resultando em uma dosagem de adsorvente de 6 g/L em base seca. Todos os ensaios foram feitos em triplicata e o pH ajustado para os respectivos ensaios. Os Erlenmeyers foram mantidos em Shaker a 30°C, 100 rpm durante 20 horas. Após, as amostras foram centrifugadas e quantificadas quanto à porcentagem de remoção de corante através de análises em triplicata em espectrofotômetro a 665 nm, a partir de uma curva de calibração.

Equilíbrio de adsorção: A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio foi calculada utilizando-se a Equação 1 sendo que q_{eq} é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g), C_0 é a concentração inicial de corante na fase líquida (mg/L), C_{eq} a concentração de corante na fase líquida no equilíbrio (mg/L), V o volume da solução de corante (L) e m a massa de bagaço de malte *in natura* (g).

$$q_{eq} = [(C_0 - C_{eq}) \times V] / m \quad (1)$$

Análise estatística: Os resultados dos ensaios do Planejamento Fatorial foram analisados estatisticamente, utilizando-se o software STATISTICA 7.0 (Analytical Software, Tallahassee, FL, USA). Foi feita a verificação dos efeitos individuais e de interação das variáveis sobre cada resposta, definição das variáveis importantes para o processo, avaliação dos erros experimentais e para a modelagem empírica dos resultados em função das variáveis escolhidas. Efetuou-se Análise de Variância (ANOVA) e a comparação de médias foi feita pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

1.2. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os níveis codificados e reais das variáveis estudadas com os resultados de porcentagem de remoção do corante após 20 horas.

Tabela 1 - Matriz dos ensaios do Planejamento Fatorial 2² e porcentagem de remoção do corante após 20 horas

Ensaio	Granulometria (mesh)	pH	Remoção (%)
1	-1 (60)	-1 (3)	92,5 ± 0,21 ^a
2	+1 (20)	-1 (3)	95,2 ± 0,23 ^b
3	-1 (60)	+1 (9)	91,3 ± 0,26 ^c
4	+1 (20)	+1 (9)	96,7 ± 0,31 ^d
5	0 (40)	0 (6)	95,7 ± 0,44 ^b
6	0 (40)	0 (6)	95,3 ± 0,53 ^b
7	0 (40)	0 (6)	95,5 ± 0,26 ^b

A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio variou de 15,2 a 16,1 mg/g para todas as condições estudadas. Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente pelo Teste de Tukey, de forma a identificar diferenças com significância estatística na porcentagem de remoção do corante azul de metileno e na quantidade de corante absorvida pelo bagaço de uva de malte.

Os resultados indicaram que os ensaios 1, 3 e 4 diferiram entre si e entre os demais ensaios na remoção do corante. Esta diferença foi considerada estatisticamente significativa segundo o Teste de Tukey a 95% de confiabilidade. Os ensaios 2, 5, 6, e 7 não apresentaram diferença estatisticamente significativa. Esse resultado já era esperado visto que os ensaios 5, 6 e 7 representam os pontos centrais do Planejamento Fatorial 2². Além disso, os ensaios 2 e 4, feitos com a mesma granulometria, mas diferindo no pH, mostram uma remoção de azul entre 95% e 96% respectivamente, mostrando que o pH não influenciou significativamente na remoção do corante.

Fez-se Análise de Variância (ANOVA) considerando significativos os parâmetros com p-valores menores que 5% ($p < 0,05$). A Tabela 2 apresenta a análise de variância (ANOVA).

A correlação matemática entre a resposta analítica e as variáveis foi realizada por regressão linear e checagem de curvatura. Através da checagem de curvatura, o software estima se há diferença significativa na inclinação entre as duas possíveis retas formadas entre o nível inferior e o ponto central e entre o ponto central e o nível superior.

A partir dos resultados da análise estatística checando a curvatura constatou-se que somente o pH não foi estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95%. O valor de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão foi significativo e 7,3 vezes maior que o F_{tabelado} . O modelo com as variáveis codificadas que representa a porcentagem de remoção de corante em função da granulometria e do pH está mostrado na Equação 2, onde X_1 = granulometria (mesh) e X_2 = pH.

$$\% \text{ Remoção} = 93,9 + 1,01X_1 + 0,03X_2 + 0,34X_1X_2 \quad (2)$$

Tabela 2 – ANOVA da remoção de azul de metileno

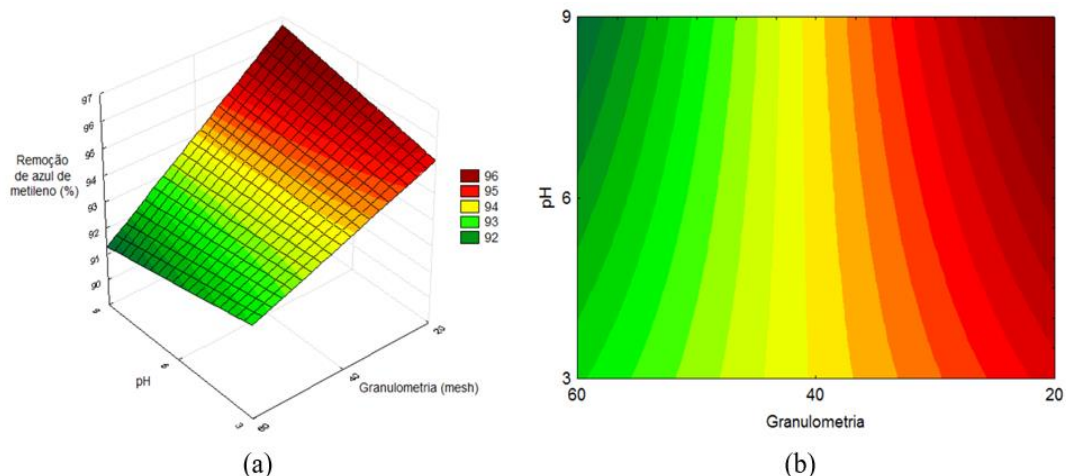
FV	SQ	GL	QM	F_{calc}
Regressão	22,50	4	5,63	140,75
Resíduos	0,08	2	0,04	
Total	22,58	6		

FV: fonte de variação, SQ: soma dos quadrados, GL: graus de liberdade, QM: quadrado médio, R^2 : 99,81, $F_{4,2; 0,05}$: 19,25

A porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo foi muito boa (99,81%), sendo que o modelo de primeira ordem se ajusta bem aos dados experimentais, podendo-se assim, construir a superfície de resposta e definir as regiões de interesse. Através da superfície de resposta gerada pelo modelo como mostra na Figura 1, pode-se obter o pH e a granulometria que resultam na melhor remoção do azul de metileno.

Analizando a figura observou-se que a maior remoção de azul de metileno ocorre utilizando granulometria maior e em pH acima da neutralidade. É possível verificar que a granulometria apresentou maior influência na remoção de corante do que pH, o que já havia sido comprovado na ANOVA.

Figura 1 - (a) Superfície de resposta e (b) curva de contorno em função da granulometria e pH para a remoção de azul de metileno pelo bagaço de malte *in natura*.



Santos (2013) observou que a melhor descoloração das amostras com azul de metileno a partir da casca de café ocorreu com pH 3, à 230 rpm, 45°C, obtendo 60,4% de remoção de corante, e o equilíbrio só foi atingido depois de 30 horas de adsorção. No trabalho de Stroher *et al.* (2012) apesar do bagaço de laranja apresentar uma grande capacidade de adsorver o efluente, o pH teve de ser ajustado em 3 para obter maior remoção de cor pelo bagaço de laranja e o tempo de contato adsorvente/efluente determinado foi de 50 horas.

Mazetto *et al.* (2016) obteve remoção de azul de metileno acima de 94% utilizando biomassa de uva-do-Japão *in natura*, estudando as mesmas faixas de granulometrias e pH. Nakamura *et al.* (2010) mostrou que o carvão ativado produzido a partir de bagaço de malte apresentou descoloração da solução de azul de metileno a 200 mg/L de 99,97% em apenas 6 horas, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, pôde-se verificar que o bagaço de malte seco se apresentou como matéria-prima de grande potencial para a produção de carvão ativado.

A partir do exposto, verifica-se que o bagaço de malte é apropriado para o processo de remoção corante, mostrando-se eficiente na remoção de corante em pH neutro, evitando assim um pré-tratamento químico nos efluentes para atingir meio ácido.

2. CONCLUSÃO

O bagaço de malte pode ser considerado um adsorvente promissor, por ser um material abundante, de baixo custo e eficiente na remoção do corante azul de metileno. Como todos os ensaios do Planejamento Fatorial resultaram em alta porcentagem de remoção de corante e alta quantidade adsorvida, os próximos estudos serão feitos com granulometria intermediária (40 mesh) e pH 6,65, definido previamente a partir da análise do ponto de carga zero do bagaço de malte. Este fato é vantajoso uma vez que a necessidade de ajuste de pH de um efluente demandaria de tempo e reagentes químicos que podem encarecer o processo.

3. REFERÊNCIAS

CORDEIRO, L. G. *Caracterização e Viabilidade Econômica do Bagaço de Malte Oriundo de Cervejarias para Fins Energéticos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da

Paraíba, 2011.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. D. *Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso*. Química Nova, 28(3), 433-437. 2005.

GONÇALVES, G. C.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T.; FIAMETTI, K.G.; SILVA, G. M. *C. Produção E Caracterização De Carvão Ativado Granulado E Bio-Óleo a Partir Dos Resíduos Da Industria Cervejeira*. XX COBEQ, p. 1–9, 2010.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. *Corantes Têxteis*. Química Nova, Araraquara, p.71-79, 31 mar. 1999.

MAZETTO, I. A.; ANSCHAU, A.; BICUDO, M. O. P. *Avaliação da capacidade adsorvente do pseudofruto in natura de uva-do-japão (Hovenia dulcis Thunberg)*. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v. 37, n. 9652, p. 100–101, 2016.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. NewYork: McGraw Hill International Ed.; 6th ed., 2001.

MELLO, V. S. de A. *Determinação da composição do bagaço do malte de cevada e estudo das suas potenciais aplicações*, 2014.

SANTOS, D. F. DOS. *Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando a Técnica de Adsorção em Casca de Café*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Apucarana, p. 44, 2013.

STOJCESKA, V.; AINSWORTH, P. *The effect of different enzyme son the quality of high-fibre enriched brewer's spentgrain breads*. Food Chemistry, v.110, p.865-872, 2008.

STROHER, A. P.; MENEZES, M. L.; FIORENTIN, L. D.; PEREIRA, N. C. *Utilização do Bagaço de Laranja no Tratamento de Efluente Proveniente da Lavagem de Jeans*. E-Xacta, v. 5, n. 1984, p. 27–37, 2012.

WATERS, D.M. et al. *Fibre, protein and mineral fortification of wheat bread through milled and fermented brewer's spent grain enrichment*. European Food Research and Technology, v.235, p.767–778, 2012.