

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO FINAL DE CURSO

**ADSORÇÃO DE CORANTES E METAIS E O APROVEITAMENTO DE
RESÍDUOS UTILIZANDO BIOSORVENTES: UMA REVISÃO.**

TÁSSIO MAX DOS ANJOS MARTINS

João Pessoa - PB

2020

TÁSSIO MAX DOS ANJOS MARTINS

**ADSORÇÃO DE CORANTES E METAIS E O APROVEITAMENTO DE
RESÍDUOS UTILIZANDO BIOSSORVENTES: UMA REVISÃO.**

Trabalho Final de Curso, apresentado ao Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

**Orientadora: Prof^a Dr^a Karla Silvana
Menezes Gadelha de Sousa.**

João Pessoa - PB

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M386a Martins, Tássio Max Dos Anjos.

Adsorção de Corantes e Metais e o Aproveitamento de
Resíduos Utilizando Biossorventes: Uma Revisão. /
Tássio Max Dos Anjos Martins. - João Pessoa, 2020.
57 f.

Orientação: Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Adsorção. Corantes. Metais. Biossorventes. I. Sousa,
Karla Silvana Menezes Gadelha de. II. Título.

UFPB/BS/CT

CDU 54(043.2)

TÁSSIO MAX DOS ANJOS MARTINS

ADSORÇÃO DE CORANTES E METAIS E O APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS UTILIZANDO BIOSSORVENTES: UMA REVISÃO.

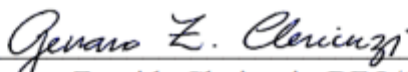
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Trabalho aprovado em: 03/12/2020

BANCA EXAMINADORA



Profª. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha De Sousa - DEQ/CT/ UFPB
(Orientadora)



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi - DEQ/CT/ UFPB
(Avaliador)

Maria Eduarda Araújo Pessoa

Eng. Química Maria Eduarda Araújo Pessoa
(Avaliadora)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho indica o fim de um ciclo o qual, sem dúvidas, foi construído por um coletivo de seres humanos. Assim, houve contribuições importantes que deixaram este percurso mais leve.

A todos os meus familiares, em especial aos meus pais José Martins (*in memoriam*) e Dona Montinha, a minha irmã Monara, a meu sobrinho Théo e a minha avó Dona dos Anjos (*in memoriam*). Sou grato pelo esforço de cada um, que proporcionou oportunidades que alguns não tiveram.

A Maninho, Mirian, Gilberto, João e Alisson, por terem me ajudado no início dessa jornada.

Aos meus amigos do curso: Agostinho, Jefferson, Rodrigo, Rodolpho, Mano Alisson, pelos bons momentos de aprendizado e descontração. Em especial a Fernando e Ruan, pelas discussões, parceria nos trabalhos e boas risadas. Os agradecimentos se estendem a todos da turma 2015.2.

A minha orientadora, profa. Dra. Karla Silvana, por aceitar me orientar e me guiar neste trabalho. Além disso, agradeço pelas aulas ministradas durante o curso.

Aos membros da banca pelas valiosas contribuições: prof. Dr. Genaro Z. Clericuzi e a Eng. Química Maria Eduarda.

A todos que fazem o curso de engenharia química da UFPB. Também agradeço ao CCEN, pelo ciclo básico essencial nos meus estudos.

A minha namorada Larissa Pereira, obrigado pelo companheirismo e amor durante todos esses anos. Seu apoio irrestrito foi essencial nos momentos de alegria e tristeza.

A UFPB, pela oportunidade a qual proporcionou uma rica experiência profissional e social.

RESUMO

A era tecnológica trouxe inúmeras vantagens para a sociedade e aumentou exponencialmente as atividades industriais, entretanto o despejo de efluentes de várias indústrias também cresceu. Dentre esses resíduos, a contaminação por corantes e metais causa problemas ambientais e na saúde humana. A fim de tratar estes poluentes, a técnica de adsorção utilizando adsorventes naturais, proveniente de resíduos agroindustriais, vem ganhando destaque especialmente por ser uma rota que exhibe caráter ambientalmente sustentável. Este processo alternativo chama a atenção de pesquisadores contemporâneos e muitos estudos trazem resultados satisfatórios, sendo uma alternativa a métodos tradicionais de tratamento. Nesta perspectiva, o presente trabalho aborda uma revisão bibliográfica do método de adsorção e o aproveitamento de resíduos atuando como biossorventes. Inicialmente foi apresentado motivações e dados que corroboram para a devida atenção e tratamento dos efluentes contendo corantes e metais. Em seguida, os fundamentos da adsorção foram expostos, envolvendo as teorias de equilíbrio (isotermas), cinética, termodinâmica de adsorção e fatores influentes. A borra de café, o bagaço de malte e a fibra de sisal foram os materiais estudados, sendo mostradas suas características e propriedades que justificam a utilização destes. Por fim, estudos científicos incluindo variadas condições experimentais foram levantados. Todos sugeriram/indicaram que este método alternativo, aproveitando tais materiais, é promissor e possui grande potencial para tratar efluentes contaminados com corantes e metais.

Palavras-chave: Adsorção. Corantes. Metais. Biossorventes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas de anéis aromáticos presentes nos corantes.....	6
Figura 2 - Processo de adsorção.....	12
Figura 3 - Formas de isothermas de adsorção.....	15
Figura 4 – Classificação de Giles et al (1960) para isothermas.....	16
Figura 5 – Classificação das isothermas conforme a IUPAC.	17
Figura 6 - Etapas do processo cinético de adsorção.....	21
Figura 7 - Frutos do cafeeiro.	28
Figura 8 - Borra de café.....	29
Figura 9 - Grãos de malte.....	30
Figura 10 - Bagaço de malte.	31
Figura 11 - Plantação de sisal (Agave Sisalana).....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Impactos e as principais fontes de metais pesados.....	9
Tabela 2 – Limites superiores ou inferiores, dependendo do caso, para algumas variáveis em ambientes aquáticos de água doce classes 1, 2, 3 ou 4 (CONAMA 357/2005).	10
Tabela 3 - Tolerância de metais em efluentes industriais.	11
Tabela 4 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.	13
Tabela 5 - Top 5 de países produtores de cerveja (1990-2016).	30
Tabela 6 - Eficiência de remoção do corante (com concentrações iniciais de 5, 10 e 25 mg.L ⁻¹) para os diferentes tratamentos do adsorvente.	33
Tabela 7 – Melhor condição experimental na remoção de AM.	34
Tabela 8 – Valores ótimos de capacidade de adsorção relacionado a dosagem do adsorvente e o pH.	35
Tabela 9 – Influência do pH na eficiência de remoção no estudo de uma condição real de tratamento de efluente têxtil.	36
Tabela 10 - Comparação da percentagem de remoção de AM utilizando biossorventes.	36
Tabela 11 – Valores ótimos de pH e velocidade de agitação na adsorção de chumbo.....	37
Tabela 12 – Melhores condições na adsorção de cádmio e chumbo.	38
Tabela 13 - Comparação da capacidade de biossorção de chumbo utilizando biossorventes.	39
Tabela 14 - Comparação da capacidade de biossorção de cádmio utilizando biossorventes.	39
Tabela 15 - influência do tamanho das partículas e das concentrações iniciais na remoção de cobre e chumbo.	40
Tabela 16 – Valores otimizados de temperatura e velocidade de agitação na remoção de cromo.	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AM	Azul de metileno
AR	Amarelo reativo
C_0	Concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1})
C_A	Concentração do adsorvato na fase sólida no equilíbrio (mg.L^{-1})
C_e	Concentração do adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mg.L^{-1})
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
K_1	Constante da velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
K_2	Constante da velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
K_c	Constante de equilíbrio
K_F	Constante de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$)
K_L	Constante de Langmuir (L.mg^{-1})
m	Massa de adsorvente (g)
n	Constante atrelada à heterogeneidade da superfície
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
pH_{ZPC}	Potencial de carga zero
PR5	Preto reativo 5
q	Quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg.g^{-1})
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})
R_L	Fator de separação
R (%)	Porcentagem de remoção
rpm	Rotações por minuto
T	Temperatura
t	Tempo
V	Volume da solução
ΔG°	Variação de energia livre de Gibbs
ΔH°	Variação de entalpia
ΔS°	Variação de entropia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos do trabalho	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2 METODOLOGIA	4
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	5
3.1 Corantes.....	5
3.2 Indústria têxtil.....	7
3.3 Metais contaminantes.....	8
3.4 Legislação e o descarte de efluentes	9
3.5 Princípios de Adsorção	11
3.5.1 Classificação da Adsorção	12
3.5.2 Isotermas de adsorção	13
3.5.3 Modelos de Isotermas	18
3.5.3.1 Isoterma de Langmuir	18
3.5.3.2 Isoterma de Freundlich	19
3.5.4 Cinética de Adsorção	21
3.5.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	22
3.5.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	22
3.5.5 Termodinâmica de Adsorção.....	23
3.5.6 Fatores influentes no processo de adsorção	24
3.6 Resíduos como adsorventes	26
3.6.1 Borra de Café	27
3.6.2 Bagaço de Malte.....	29
3.6.3 Sisal	31
3.7 Estado Literário de resíduos como adsorventes de corantes e metais	33
3.7.1 Adsorção de Corantes.....	33
3.7.2 Adsorção de Metais	37
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
REFERÊNCIAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

A qualidade de vida dos seres vivos depende diretamente da manutenção de um meio ambiente preservado. Desde o advento tecnológico, o crescimento industrial ocasionou um desenfreado consumo e conseqüentemente uma grande demanda de rejeitos industriais, os quais muitos, imensamente, agredem ao meio ambiente [1]. Atualmente a contaminação continua em alta, gerando impactos graves nos recursos hídricos e influenciando diretamente nos seres vivos, o que está preocupando os órgãos governamentais, sendo um dos principais problemas enfrentados pela humanidade [2]. Diante disso, o descarte inadequado de efluentes industriais é um tema em discussão no mundo inteiro, e o devido controle deste segmento é um desafio para todos.

Alguns setores industriais vêm recebendo destaque no sentido negativo, entre esses apresentam-se os processos químicos que rejeitam corantes e metais contaminantes. Os corantes são utilizados em inúmeros ramos, como por exemplo, em alimentos, cosméticos, tecidos (indústria têxtil), etc [3]. Em particular, as indústrias têxteis recebem ênfase no quesito contaminação, pois geram grandes quantidades de efluente por quilograma de tecido fabricado, além de consumir muita água durante os processos [4].

No mesmo sentido, metais pesados (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, etc) vêm poluindo os recursos hídricos de modo que as indústrias, inadequadamente, descartam seus efluentes. Tais metais podem afetar de forma negativa os seres vivos, quando despejados em águas naturais acarretam problemas sérios, gerando alterações e comprometendo o nosso organismo. Dentre os segmentos industriais, umas das maiores fontes de poluição por metais pesados são as indústrias de couro, petroquímica, baterias, metalúrgicas e pesticidas, que despejam metais afetando todo ecossistema, trazendo conseqüências [5].

Sabe-se que espécies químicas tóxicas estão contaminando nosso ecossistema e ao longo do tempo os efeitos podem ser irreversíveis, pois alterará o funcionamento do ambiente e assim atingirá toda a biodiversidade. Sendo assim, os governos estão em busca de conciliar a economia envolvida nesses setores industriais com métodos viáveis de tratamentos, ou seja, agindo de forma sustentável. Tendo isso em vista, pesquisadores vêm atuando nessa linha para amenizar e tratar os efluentes industriais [6].

Objetivando seguir as normas e leis do meio ambiente, variados métodos de tratamentos de efluentes vêm sendo empregados para limitar os rejeitos industriais. Dentre esses destacam-se: coagulação e floculação, adsorção em carvão ativado, eletrólise, processos biológicos, fotoquímicos, etc. Dos métodos citados, o processo de adsorção por carvão ativado é um dos mais empregados e exibe eficiência na remoção dos contaminantes, pois o carvão ativado apresenta grande área superficial. Entretanto este material não é viável economicamente, sendo um problema para sua aplicação. Analisando esta problemática, a comunidade científica busca a utilização de materiais adsorventes rentáveis e de baixo custo, onde os biossorventes apresentam características promissoras, exibindo eficiente remoção e seletividade [7,8].

Os biossorventes aparecem como uma rota altamente viável para o tratamento de efluentes, pois além de possuir baixo custo e grande poder de remoção, advém de um aproveitamento de resíduo agroindustrial o qual possui baixo valor de mercado [9]. Desse modo, os setores industriais têm a possibilidade de utilizar os seus próprios rejeitos e aplicá-los em tratamentos de efluentes. Isso remete a diminuição dos custos, agrega valores ao resíduo, trata os contaminantes e, acima de tudo, de forma ambientalmente correta.

No Brasil, a produção de resíduos agrícolas é grande, sendo possível explorá-los e analisar a viabilidade na aplicação como biossorventes. Borra de café, bagaço de malte e sisal são exemplos de uma larga faixa desses resíduos e serão abordados neste trabalho. A escolha é justificada principalmente pela fácil acessibilidade e necessidade de aproveitá-los, pois a produção é abundante e parte descartada. Tendo isso em vista, estes materiais passam a ganhar destaque, onde normalmente seriam descartados e representariam um problema. Então o aproveitamento desses resíduos contribui, sobretudo, para a preservação do meio ambiente.

Diante do exposto, levando em consideração a viabilidade e necessidade, o presente trabalho reporta uma revisão bibliográfica a respeito do método de adsorção de metais e corantes contaminantes e o uso de adsorventes alternativos.

1.1 Objetivos do trabalho

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho remete a apresentação e análise, por meio de uma revisão bibliográfica, do método de adsorção de corantes e metais utilizando o aproveitamento de resíduos como adsorventes.

1.1.2 Objetivos específicos

- Compreender e revisar os princípios da adsorção, o estudo do equilíbrio e cinética;
- Revisar e analisar a viabilidade da borra de café, bagaço de malte e sisal como adsorventes alternativos;
- Averiguar e comparar o desempenho (eficiência) desses adsorventes alternativos através dos dados científicos da literatura;
- Apresentar as influências de variadas condições (temperatura, pH, concentrações, tamanho de partícula adsorvente, velocidade de agitação, etc) nos trabalhos científicos sobre a adsorção.

2 METODOLOGIA

O presente trabalho reporta uma revisão da literatura, tendo isso em vista a metodologia empregada se deu através da constante leitura de livros, monografias, artigos, dissertações e teses sobre o tema. Após o levantamento literário, foram explorados os principais fundamentos do conteúdo, seguindo-se de análises de dados e resultados divulgados pela comunidade científica.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Corantes

De um modo geral, os corantes são compostos orgânicos pigmentados e de intensas cores, absorvem luz na região do visível (350 a 760 nm) e são muito utilizados, principalmente, no ramo têxtil. Quimicamente possuem grupos cromóforos, responsáveis pela cor, e grupos funcionais os quais são responsáveis pela fixação a variadas superfícies.

Vale mencionar que os termos corantes e pigmentos costumam ser confundidos. O corante é solúvel e quando adicionado em outra substância altera sua coloração. Já o pigmento é insolúvel no determinado meio de aplicação. De forma geral, a capacidade de solubilidade define a terminologia correta [10].

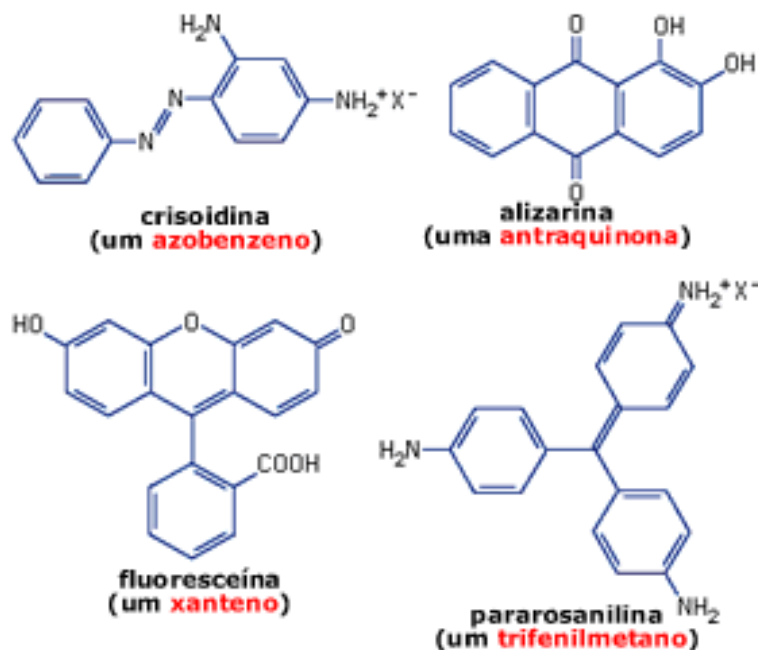
Historicamente não se sabe ao certo a origem do seu uso, mas existem evidências as quais indicam desde às civilizações antigas. Como exemplo, os egípcios usavam o corante azul para colorir os panos que as múmias eram enroladas, além de aplicá-lo no artesanato, estátuas e papiros. Nesta época, os corantes naturais que prevaleciam, se estendendo até o século XIX [10,11].

Em meados do século XIX, os corantes utilizados em diversas áreas eram extraídos de fontes naturais, como por exemplo, de insetos, árvores, plantas, minerais, etc. A obtenção era complexa, de difícil aquisição (muito caro) e a qualidade do mesmo deixava a desejar em comparação com os atuais. Já no ano de 1856, William H. Perkin produziu o primeiro corante sintético denominado mauve. O químico Perkin estudava sobre o tratamento da malária e em de suas experiências tentou oxidar a espécie química alitoluidina, sem obter êxito. O sólido da reação foi limpo com álcool e, para surpresa do cientista, o sólido se dissolveu, resultando em uma solução de cor púrpura. A partir disso, houve um forte desenvolvimento dos corantes sintéticos, sendo um marco histórico na indústria química, alavancando a síntese em larga escala [11].

As cores nítidas presentes são justificadas de forma molecular, pois seus elétrons estão conjugados entre ligações simples e duplas. Grande parte possui em sua estrutura anéis aromáticos que dão origem a conjugação, facilitando a circulação dos elétrons. Esse sistema conjugado possui grupos cromóforos que fornecem coloração aos corantes, pois esses grupos têm a capacidade de absorver

luz na região do ultravioleta/visível do espectro eletromagnético. Dentre esses grupos destacam-se: azo, arilmetano, carbonila, nitro, etc. A [figura 1](#) ilustra algumas estruturas de anéis aromáticos presentes nos corantes [\[10,12\]](#).

Figura 1 - Estruturas de anéis aromáticos presentes nos corantes.



Fonte: retirado da referência [\[13\]](#).

Com respeito a fixação e intensificação da cor nas fibras têxteis, variados grupos funcionais são responsáveis. Estes grupos são denominados de auxocromos, entre eles frisam-se: aminas, carboxilas, cloro e hidroxilas [\[10\]](#). De um modo geral, a fixação dos corantes às fibras é dada por 4 tipos de interações [\[14\]](#):

- Interações iônicas: São tingimentos baseados na interação entre as cargas positivas ou negativas da superfície e do corante.
- Interações de hidrogênio: Os tingimentos derivam da ligação covalente de átomos de hidrogênio, pertencentes ao corante, com os pares de elétrons livres presentes na fibra;
- Forças de Van der Waals: Os tingimentos ocorrem através da interação devida à aproximação máxima entre orbitais π do corante e molécula da fibra. Dividem-se em: dipolos permanentes; dipolo permanente e induzido; dipolos induzidos instantâneos;

- Interações covalentes: Ocorrem da formação de ligações covalentes entre grupos eletrofílicos e nucleofílicos, entre o corante e a fibra, respectivamente.

Embora muito útil para os seres humanos, os corantes podem gerar subprodutos tóxicos que comprometem a saúde. A professora da Universidade de São Paulo, Danielle Palma de Oliveira, comentou sobre o risco desse tema a saúde:

“Os riscos identificados são os danos genéticos causados por conta da quebra das moléculas de DNA nas células, esse comportamento mutagênico pode levar ao desenvolvimento do câncer” [15].

Diante disso, a comunidade científica está cada vez mais focada nas leis e estudos de minimização da poluição dos ambientes por corantes, especialmente das águas residuais.

3.2 Indústria têxtil

Ao longo dos anos, a sociedade evoluiu em todos os aspectos, sobretudo na área de tecnologia que, a partir da revolução industrial, globalizou o mundo ganhando força e potentes nações surgiram. A indústria têxtil é uma das razões econômicas que move a sociedade, pois é fundamentada em um forte gerenciamento e larga produção, além de abastecer a alta demanda de vestuários necessária para os seres humanos. Em suma, o ramo têxtil transforma fibras em fios e tecidos que são aplicados em roupas, mesas, artigos têxteis, cortinas, e entre tantas outras utilidades [16].

Sabe-se que boa parte do consumo mundial de corantes é destinada ao ramo têxtil, que apesar de trazer benefícios econômicos, motiva grandes impactos ambientais, principalmente nas etapas de tingimento e lavagem. Em média de 50 a 100 L de água são consumidos para tingir 1 kg de tecido, constatando um grande desperdício de água. Além do gasto de água, na etapa de tingimento inúmeros compostos químicos são processados e os principais resíduos são os corantes, que poluem o meio ambiente [4].

O oxigênio, vital para muitas espécies, vem sendo reduzido por causa do rejeito dos efluentes têxteis e os seres aquáticos estão sofrendo por essas ações,

causando alteração no ecossistema. Esta alteração justifica-se pela diminuição do contato da luz solar com as águas dos recursos hídricos, dando consequência a uma deficiência no sistema de fotossíntese. Essa deficiência por sua vez, diminui a qualidade da água e a solubilidade de oxigênio, logo prejudicando os seres daquele ambiente [17].

3.3 Metais contaminantes

Os metais são elementos químicos caracterizados por serem bons condutores de eletricidade e calor, duros, sólidos (com exceção do mercúrio) e maleáveis. Seguindo a linha dos corantes, o desenvolvimento tecnológico e a crescente implementação industrial, ocasionaram o acúmulo de metais no ambiente principalmente pelas indústrias de couro, petroquímica, baterias, metalúrgicas e pesticidas. Sabe-se que muitos metais são essenciais para a vida, entretanto os metais tóxicos e pesados, similarmente aos corantes, vêm prejudicando a biodiversidade.

Os metais dividem-se em três grupos, sendo a atividade biológica o critério da divisão. Estes são: metais essenciais (Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, etc), conhecidos por suas vitais e específicas funções biológicas; metais tóxicos (Cd, Cr, Cu, Pb, etc); e metais sem funções específicas ou definidas (Cs, Rb, Sr, etc) [18].

Os metais pesados (tóxicos) são considerados os principais poluentes inorgânicos, como resultado de sua resistência e persistência no meio ambiente, alta mobilidade em sistemas aquáticos, alta toxicidade e o acúmulo na cadeia alimentar. Portanto, sua descarga descontrolada em cursos de água naturais representa graves problemas ambientais e riscos para a saúde pública.

Eles possuem facilidade em contaminar as águas, sendo assim é um acesso direto aos seres humanos, pois se consumidos provocam danos sérios a saúde. Os danos se estendem em intoxicações, alterações no sistema nervoso, hemorragias, câncer, infecções, etc [19].

A [tabela 1](#) fornece os principais metais poluentes, suas fontes e respectivos impactos a saúde.

Tabela 1 - Impactos e as principais fontes de metais pesados.

Nome	Fontes principais	Impactos na saúde
Mercúrio	Células de eletrólise do sal para produção de cloro, indústria de bateria, mineração.	Agente cancerígeno, provoca sintomas neurológicos, tremores, vertigens, irritabilidade, depressão, perda de visão e audição.
Cádmio	Produção de baterias, fabricação de pigmentos para cerâmica, indústria de petróleo.	Agente cancerígeno, pode causar danos ao sistema reprodutivo, anemia, enfizema pulmonar.
Cobre	Indústrias de petróleo, tinturas têxteis, galvanoplastia.	Agente cancerígeno, provoca anemia, doenças cardiovasculares.
Cromo	Curtição de couro, galvanoplastia.	Agente cancerígeno, dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão.
Chumbo	Indústria de bateria, indústria de petróleo.	Prejudicial ao cérebro e ao sistema nervoso em geral. Afeta o sangue, rins, sistema, digestivo e reprodutor.

Fonte: Retirado da referência [20].

3.4 Legislação e o descarte de efluentes

A constituição federal brasileira de 1988 cita no artigo 225 que “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações” [21]. Tendo isso em vista, a legislação ambiental brasileira é baseada e, através de portarias do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), objetiva seguir os padrões recomendáveis.

O governo vem se preocupando com o tema e atualmente a legislação estabelece padrões para os recursos hídricos e os lançamentos de efluentes. A legislação é baseada nas resoluções da CONAMA nº 357/2005 e 397/2008 que está representada na [tabela 2](#), a qual engloba diversos tipos de áreas industriais fixando limites para variáveis em sistemas de água doce, salobra e salina. A resolução dispõe sobre "a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências". Apesar da norma é relatado que a média dos efluentes referentes aos parâmetros e seus respectivos valores máximos, ultrapassam a legislação vigente [\[22,23\]](#).

Tabela 2 – Limites superiores ou inferiores, dependendo do caso, para algumas variáveis em ambientes aquáticos de água doce classes 1, 2, 3 ou 4 (CONAMA 357/2005).

Variável	Natureza do limite	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
PT (mg.L ⁻¹)	Superior	0,02 - 0,10 ^a	0,03 - 0,10 ^a	0,05 - 0,15 ^a	b
OD (mg.L ⁻¹)	Inferior	6	5	4	2
NO ₃ (mg.L ⁻¹)	Superior	10	10	10	b
Turb (UT)	Superior	40	100	100	b
DBO _{5,20} (mg.L ⁻¹)	Superior	3	5	10	b
PT: fósforo total; OD: oxigênio dissolvido; NO ₃ : nitrato; Turb: turbidez; DBO _{5,20} : demanda bioquímica de oxigênio: ^a O limite varia para ambientes lênticos, lóticos, intermediários e tributários diretos de sistemas lênticos. b: não há limite					

Fonte: Retirado da referência [\[23\]](#).

O centro das atenções da legislação ambiental também se faz presente nos descartes dos metais, buscando instaurar normas rígidas, a fim de minimizar os malefícios causados pelos rejeitos impróprios. A resolução 430/2011 do CONAMA, presente na legislação brasileira, limita a quantidade máxima de rejeitos industriais em recursos naturais. A [tabela 3](#) exibe a tolerância de alguns metais contaminantes [\[24\]](#).

Tabela 3 - Tolerância de metais em efluentes industriais.

Metal	Tolerância (mg/L)
Cádmio	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Zinco	5,0

Fonte: Retirado da referência [24].

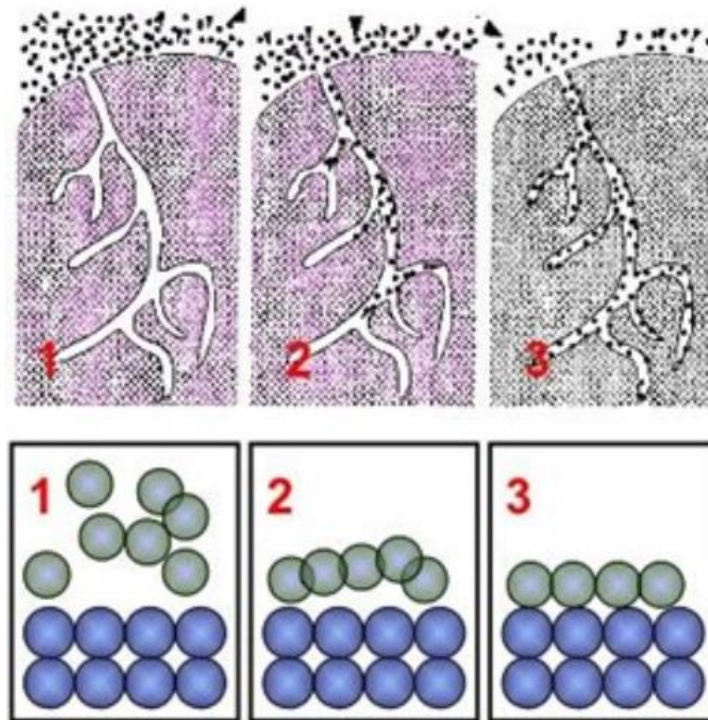
Diante dos valores estabelecidos pela CONAMA, é evidente o papel que os setores industriais devem realizar para assim preservar o meio ambiente sem distinção.

3.5 Princípios de Adsorção

Dentre os variados métodos para o tratamento de efluentes líquidos contaminados, a literatura vem reportando: coagulação e floculação, eletrólise, processos biológicos, fotoquímicos, redução química, processos de separação com membranas, etc. Apesar de alguns desses processos apresentarem bons resultados, no geral são excessivamente onerosos. Em contrapartida, o método de adsorção ganha destaque tanto no quesito eficiência, como na viabilidade econômica, especialmente quando se trata de adsorventes residuais agrícolas [5,9].

A adsorção é um processo baseado na transferência de massa de fluidos (gases ou líquidos) para a superfície de uma fase sólida, proporcionando a separação de um dado componente da fase fluida. Como a fase sólida retém a fase fluida em sua superfície, quanto maior for a área superficial do sólido, mais eficiente será a adsorção. A fase fluida é denominada adsorvato, já a fase sólida chama-se adsorvente. A força motriz que rege o fenômeno da transferência é, nesse caso sendo, a diferença de concentração entre o fluido e a superfície sólida responsável pelo processo [25]. A figura 2 ilustra o processo de adsorção, em que (1) representa a difusão para a superfície do adsorvente, (2) a inserção para o interior dos poros e (3) a formação da camada de adsorvato.

Figura 2 - Processo de adsorção.



Fonte: Retirado da referência [26].

Em estudos de adsorção, a influência das principais variáveis em todo o processo deve ser conhecida a fim de alcançar resultados satisfatórios e diminuição dos custos de processo. Os efeitos das variáveis mais influentes foram extensivamente tratados e enfatiza-se: velocidade de agitação, pH, área de superfície do adsorvente, porosidade, temperatura, concentração, etc [27]. A [seção 3.5.6](#) traz mais detalhes sobre estes fatores.

3.5.1 Classificação da Adsorção

No processo de adsorção, as espécies químicas da fase fluida podem interagir de duas formas a uma dada superfície sólida. Essas interações são denominadas de adsorção física e adsorção química. Na adsorção física (ou fisissorção), o fenômeno ocorre através das forças de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. Essas forças são de longo alcance, entretanto fracas. O processo é exotérmico, reversível e seu equilíbrio é atingido rapidamente. A entalpia envolvida neste fenômeno está na faixa de -20 kJ/mol, e por isso a energia envolvida

não é suficiente para romper as ligações químicas, caracterizando um processo físico [25,28].

Na adsorção química (ou quimissorção), as espécies unem-se através de ligações químicas na superfície do adsorvente e, usualmente, as ligações possuem caráter covalente e tendem a se acomodar em sítios que facilite o número de coordenação máximo entre as moléculas. As ligações são mais fortes, irreversíveis, formando uma única camada sobre a superfície sólida. O valor em módulo da entalpia de adsorção química é muito maior que a adsorção física, os valores estão na faixa de -200 kJ/mol [28].

Vale ressaltar a importância de compreender essa diferença, porém há muitos casos intermediários que nem sempre é possível categorizar um sistema específico [25]. As características gerais que distinguem a fisissorção e quimissorção resumem-se na [tabela 4](#).

Tabela 4 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Específica
Monocamadas ou multicamada	Monocamadas
Sem dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Melhores resultados a baixas temperaturas	Maior faixa de temperatura
Rápida e reversível	Lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons

Fonte: Retirado da referência [25].

3.5.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que relacionam a quantidade de adsorvato adsorvido e sua concentração de equilíbrio na fase fluida, em temperaturas constantes, ou seja, quantificam a adsorção de solutos por sólidos. Logo, quando uma quantidade de sólido (adsorvente) entra em contato com uma fase fluida (contendo soluto), a adsorção ocorre e limita-se até instaura-se o equilíbrio (taxas de adsorção e dessorção iguais) [25,28,29].

O equilíbrio envolvido é de grande importância, pois revela úteis informações a respeito do processo de separação por adsorção, possibilitando a análise de como

o adsorvente remove as impurezas, determinando a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, sendo parte essencial no projeto [29,30]. Dessa maneira, as isotermas também contribuem na viabilidade econômica, pois consegue exibir o limite de impurezas adsorvidas, facilitando a escolha do adsorvente no processo de tratamento.

De forma prática as curvas isotermas são construídas, sendo necessário adicionar uma dada massa de adsorvente em um determinado volume de uma série de soluções com diferentes concentrações iniciais. Após alcançar o equilíbrio, tem-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio, a capacidade de adsorção do adsorvente e a respectiva percentagem de remoção [29]. Isso é representado matematicamente pelas equações 1 e 2:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (2)$$

Onde:

q: Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente ou capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g⁻¹);

C₀: concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹);

V: volume da solução (L);

m: massa do adsorvente (g);

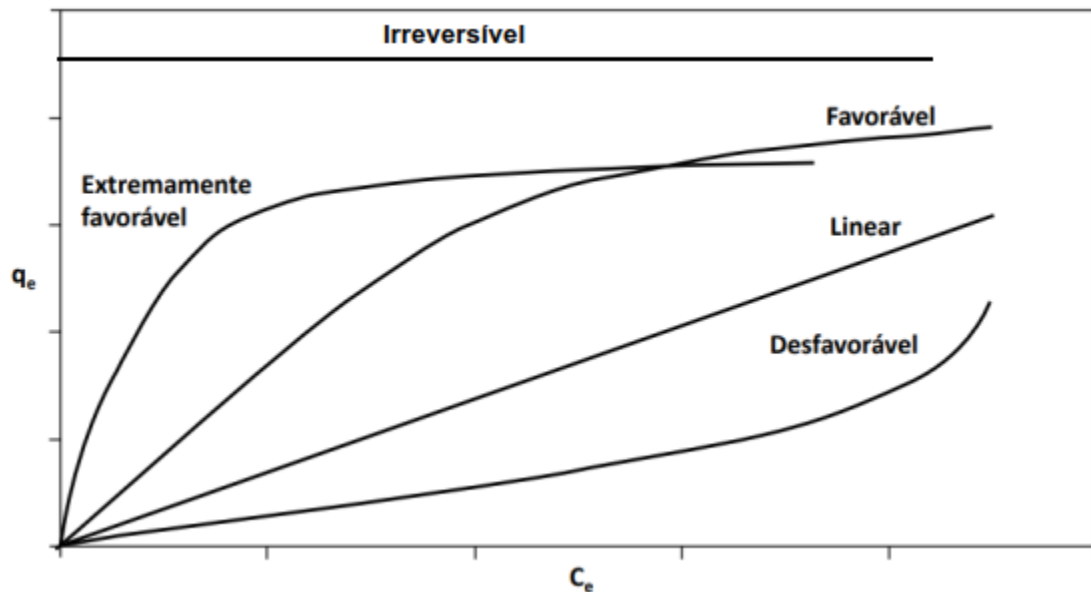
R (%): Percentagem de remoção.

Nos ensaios de adsorção é importantíssimo calcular o valor da concentração final do equilíbrio. Dentre as técnicas analíticas, pode-se citar, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão, cromatografia gasosa ou líquida, termogravimetria, entre outros métodos.

A figura 3 ilustra alguns tipos de isotermas, os quais expõem diferentes informações. De um modo geral, as curvas convexas mostram-se favoráveis ao processo, pois com baixas concentrações de soluto altas quantidades de soluto são

adsorvidas. Já as curvas côncavas apresentam baixa adsorção para concentrações baixas de soluto, sendo não favorável. Por fim, a curva linear é um caso intermediário indicando uma proporção entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração de soluto [18,31].

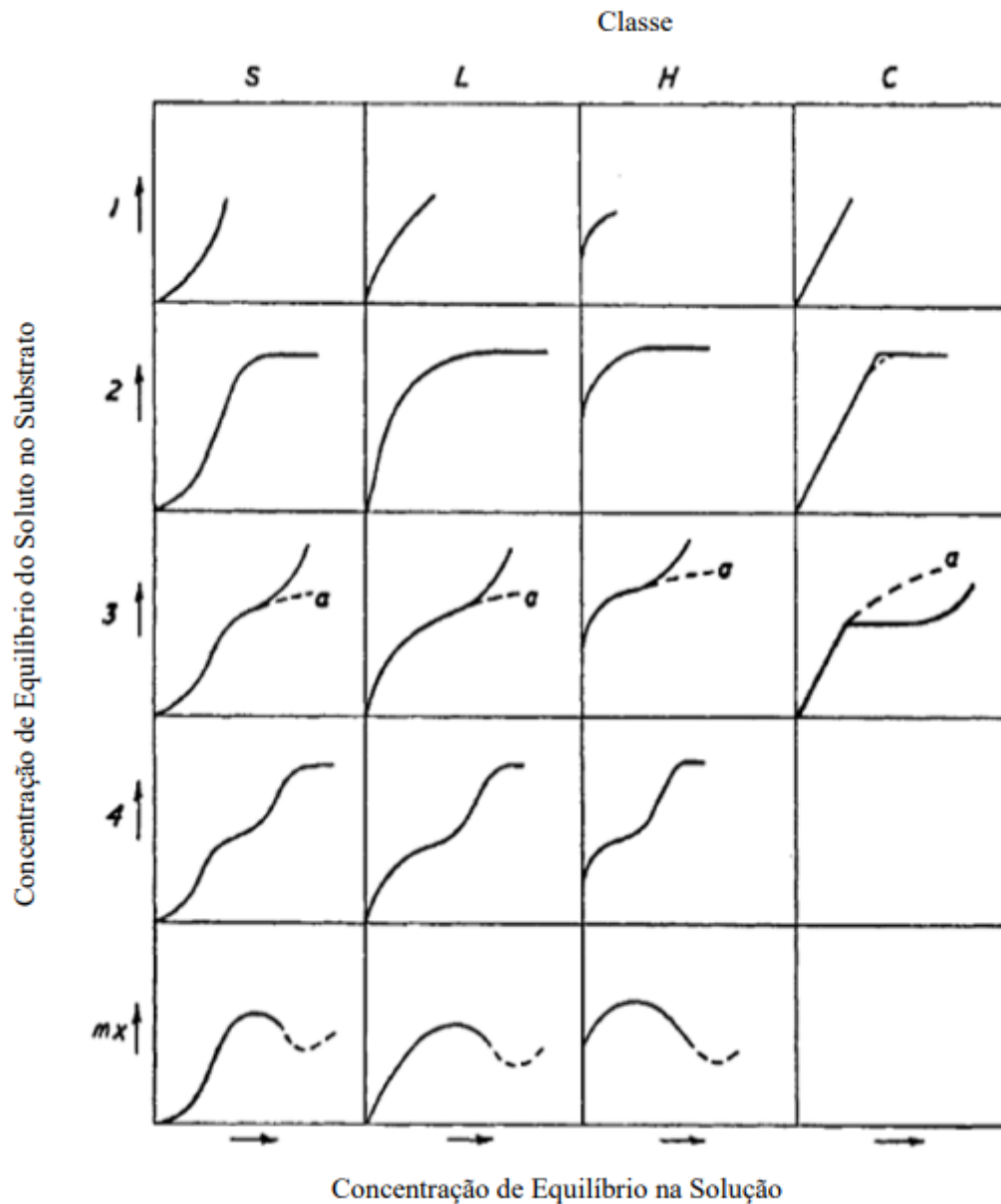
Figura 3 - Formas de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado da referência [29].

Giles et al (1960), classificaram as isotermas de adsorção de acordo com a figura 4, baseadas em quatro classes, em suas inclinações iniciais e em cinco subgrupos. Estas classes são denominadas de S (Spherical), L (Langmuir), H (High Affinity) e C (Constant partition) [32].

Figura 4 – Classificação de Giles et al (1960) para isotermas.



Fonte: Retirado da referência [32].

O tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e cresce com o número de moléculas adsorvidas. Essa isoterma apresenta baixa afinidade entre o soluto e o adsorvente.

O tipo L apresenta grande afinidade entre o adsorvente e o soluto em baixas concentrações., além de mostrar que quanto mais sítios do adsorvente são ocupados, torna-se cada vez mais difícil para uma molécula de adsorbato interagir com um sítio vago.

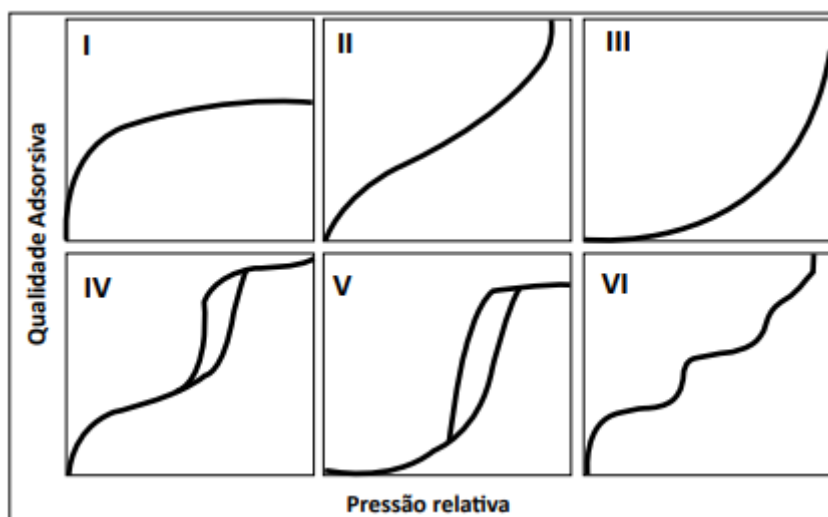
O tipo H apresenta elevada afinidade entre o adsorvente e adsorvato além disso, em soluções diluídas, é completamente adsorvido. Outra característica é a alta adsorção inicial, seguindo de um rápido equilíbrio.

Por fim, o tipo C representa geralmente sólidos porosos e regiões de diferentes graus de solubilidade. Também são caracterizadas pela constante de partição entre o adsorbato, o adsorvente e a solução, até a máxima adsorção.

Com respeito aos subgrupos, O subgrupo 1 mostra as isotermas com sistema de adsorção em monocamadas incompletas. No subgrupo 2, encontram-se isotermas com a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas adsorvidas. O subgrupo 3 é caracterizado por um crescimento após um ponto de inflexão. O subgrupo 4 indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato. O subgrupo MX dificilmente ocorre e representa isotermas que apresentam um máximo de adsorção em altas concentrações de adsorbato [32,33].

Na adsorção de gases, a IUPAC classifica as isotermas em 6 tipos conforme a figura 5.

Figura 5 – Classificação das isotermas conforme a IUPAC.



Fonte: Retirado da referência [29].

A isoterma I é característica de sólidos microporosos, onde o adsorvente é utilizado como peneiras moleculares. As isotermas II e IV são específicas em sólidos não porosos ou com grandes poros. Especialmente a isoterma IV é típica de material mesoporoso. As isotermas do tipo III e V são recorrentes de sistemas em que as

moléculas de adsorvato exibe maior interação entre si do que com o sólido, as quais não mostra interesse em estrutura porosa. A isoterma VI é gerada através de adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme [29].

3.5.3 Modelos de Isotermas

A literatura apresenta vários modelos de isotermas as quais determinam com boa precisão a adsorção de adsorvatos em função da concentração de equilíbrio, através de ajustes dos dados experimentais. Em especial, as isotermas de Langmuir e Freundlich aparecem como modelos mais destacados, em virtude da boa descrição dos dados experimentais, onde estão sendo muito aplicadas na análise de adsorção de poluentes (corantes e metais) em águas naturais. Entretanto pode-se citar outros modelos utilizados como, por exemplo, as isotermas de Temkin, Dubinin–Radushkevich, Redlich-Peterson, etc [25,29].

3.5.3.1 Isotherma de Langmuir

A equação de Langmuir é um dos modelos mais precisos e utilizados para o estudo da adsorção. Este modelo é resumidamente baseado nos seguintes princípios [25,28]:

- A adsorção ocorre apenas monocamadas;
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes, sendo a superfície uniforme;
- A capacidade de uma molécula ser adsorvida em um dado sítio, é independente da presença dos sítios vizinhos.

A modelagem matemática da isoterma de Langmuir está representada na [equação 3](#), que tem origem nos princípios anteriormente citados e de fundamentos da cinética química.

$$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_E}{1 + K_L C_E} \quad (3)$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente (mg g^{-1});

$q_{\text{máx}}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de Langmuir de afinidade adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Geralmente, a [equação 3](#) é rearranjada de maneira linear para a determinação dos valores de K_L e $q_{\text{máx}}$. A linearização é feita invertendo ambos os lados da equação, resultando na [equação 4](#):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} + \frac{1}{K_L q_{\text{máx}} C_E} \quad (4)$$

Os dados obtidos para as variáveis ($1/q_e$) e ($1/C_e$) representam, graficamente, uma reta, obtida por ajustes utilizando o método de mínimos quadrados. O coeficiente angular da reta é o termo $1/(K_L q_{\text{máx}})$ e o coeficiente linear $1/q_{\text{máx}}$. Mediante os valores desses coeficientes, é possível calcular os valores de K_L e $q_{\text{máx}}$.

O fator de separação (R_L) corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, em que é muito utilizado no modelo de Langmuir dando indícios se o processo é favorável ou não. O valor de R_L é calculado mediante os valores de $q_{\text{máx}}$ e K_L , sendo matematicamente expresso pela [equação 5](#):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

Se a adsorção for favorável, $0 < R_L < 1$, indica que o adsorvato tem preferência pela fase sólida à líquida. Se $R_L > 1$, há indícios que o adsorvente prefere a fase líquida (caso desfavorável). Se $R_L = 1$, revela que a isoterma é linear.

3.5.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um dos modelos mais antigos que possui a finalidade de relacionar a quantidade de material adsorvido e a sua concentração na

solução, sendo baseado em métodos empíricos. Tal isoterma pode ter as seguintes aplicações [34]:

- Sistemas não ideais;
- Superfícies heterogêneas;
- A Adsorção ocorre em multicamadas;
- Os sítios de adsorção possuem diferentes energias adsorptivas.

A isoterma de Freundlich apresenta um perfil exponencial, mostrada na equação 6:

$$q_e = K_F C_E^{1/n} \quad (6)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$).

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

n : constante adimensional atrelada à heterogeneidade da superfície. Valores de n na faixa 1 a 10 indicam adsorção favorável;

Analogamente a isoterma de Langmuir, a equação 6 é linearizada, aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação. Os parâmetros K_F e $1/n$ são determinados a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente. A equação 7 representa o resultado da linearização:

$$\log(q) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_E) \quad (7)$$

Como mostrado na equação 6, o modelo de Freundlich indica que a disposição de energia para os sítios de adsorção é majoritariamente do tipo exponencial, em contraste com o modelo de Langmuir que apresenta um perfil uniforme. Vale ressaltar que existem dados na literatura os quais indicam que essa distribuição de energia não seja totalmente exponencial. Assim sendo, os sítios de

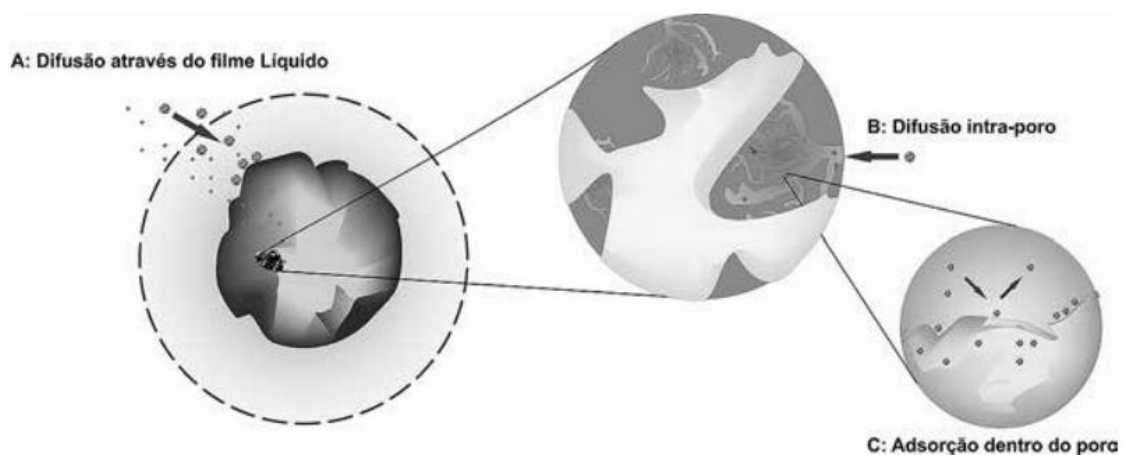
adsorção possuem diferentes energias, variando a força de ligação do soluto adsorvido [30].

3.5.4 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção estuda a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em função do tempo. Essencialmente, envolve o mecanismo do processo de transferência de massa da fase fluida para a interior da partícula adsorvente. Este processo é descrito por 3 etapas, representado pela [figura 6](#) [29]:

- (A) Transferência de massa das moléculas da fase fluida para superfície externa do adsorvente;
- (B) Difusão de moléculas do fluido para o interior dos poros;
- (C) Difusão das moléculas adsorvidas na superfície do poro.

[Figura 6](#) - Etapas do processo cinético de adsorção.



Fonte: Retirado da referência [29].

Assim como as isotermas, o estudo cinético é importante, pois traz informações sobre o mecanismo, possibilitando calcular parâmetros como a taxa de remoção e a velocidade da adsorção. Esta última pode variar conforme o pH, velocidade de agitação, temperatura, tamanho das partículas, etc. Sendo assim, tais parâmetros influenciam também na cinética de adsorção, unindo mais informações para o projeto de tratamento de efluentes [22].

Com a finalidade de descrever os dados cinéticos experimentais, variados modelos foram propostos os quais, genericamente, avaliam a reação química, controle da difusão e transferência de massa. Frequentemente, os mais utilizados são os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, principalmente por serem modelos lineares simples e adequados em muitos casos [22,18].

3.5.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A expressão matemática da velocidade de Lagergren é baseada na capacidade de adsorção dos sólidos, representada pela equação 8 [35]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Onde:

q_e e q_t : quantidades de soluto adsorvido no equilíbrio e no tempo (t), respectivamente (mg.g^{-1});

K_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

Integrando a equação 8 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$ e $q_t = q_t$, $t = t$, origina-se a equação 9:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (9)$$

O gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , permite a obtenção de K_1 (coeficiente angular). Vale mencionar que este modelo não se aplica bem a longa faixa de tempo, geralmente é o melhor descrito nos primeiros 20-30 minutos da adsorção [36].

3.5.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Este modelo também é fundamentado na capacidade de adsorção dos sólidos, entretanto aponta que a adsorção química controla o processo e é aplicado em toda faixa de tempo, sendo o modelo expresso pela equação 10 [35,36]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \langle q_e - q_t \rangle^2 \quad (10)$$

Onde:

K_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Analogamente ao caso anterior, integra-se a equação 10, obtendo-se a equação 11:

$$\frac{1}{\langle q_e - q_t \rangle} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (11)$$

Linearizando a equação 11, encontra-se a equação 12:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

A construção do gráfico t / q_t versus t possibilita determinar q_e e K_2 , a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente.

3.5.5 Termodinâmica de Adsorção

A termodinâmica assume um importante papel no processo de adsorção, pois seus parâmetros fornecem conhecimentos para a operação. Os principais parâmetros são as variações da energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e constante de equilíbrio (K_C). Entre as informações citadas, o estudo termodinâmico pode determinar a espontaneidade da operação, avaliar se o processo é dominado por contribuições entálpicas ou entrópicas, indicar se o processo é físico ou químico, contribuir na compreensão do mecanismo, etc [28,37].

Os parâmetros termodinâmicos estão representados matematicamente nas equações 13,14,15 e 16:

$$\Delta G = -RT \ln(K_C) \quad (13)$$

$$K_C = \frac{C_A}{C_E} \quad (14)$$

$$\ln(K_C) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

Onde:

R: constante universal dos gases;

T: temperatura;

K_C : constante de equilíbrio;

C_A : concentração do adsorbato na fase sólida em equilíbrio (mg.L^{-1});

C_e : concentração do adsorbato na solução em equilíbrio (mg.L^{-1});

Estes parâmetros podem ser determinados através dos dados experimentais das isotermas. Utilizando a [equação 15](#), pode-se gerar um gráfico de $\ln(K_C)$ versus $1/T$. Assim, analogamente aos casos das isotermas de adsorção, é possível calcular os coeficientes angular e linear, $(\Delta H/R)$ e $(\Delta S/R)$, respectivamente. A partir disso, as variações de entalpia e entropia são encontradas e consequentemente a variação da energia livre de Gibbs ([equação 16](#)).

3.5.6 Fatores influentes no processo de adsorção

Diversos fatores interferem no processo de adsorção e estudar essas dependências é imprescindível para garantir êxito no projeto. A seguir, brevemente, serão exploradas algumas dessas variáveis.

3.5.6.1 pH e o potencial de carga zero

O pH é uma das variáveis mais importantes do processo, pois cada adsorvente possui suas peculiaridades. Um atributo conveniente para auxiliar nesse estudo é o potencial de carga zero (pH_{ZPC}), valor de pH onde a carga da superfície é zero, o qual indica a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. Diante disso, valores de pH inferiores ao pH_{ZPC} torna a carga superficial positiva e a adsorção de ânions é favorecida, para

valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida [29].

3.5.6.2 Área superficial do adsorvente

Tendo em vista que a adsorção ocorre na superfície, a respectiva área superficial do adsorvente influencia no processo. Quanto mais disponível estiver o material, mais eficiente será a adsorção. Esta disponibilidade diz respeito ao tamanho de partícula e sua porosidade, quanto menor a granulometria e maior a porosidade, frequentemente mais sítios do adsorvente estarão livres para o processo [26,38].

3.5.6.3 Concentração inicial de adsorvato e dose de adsorvente

Fixando a massa de adsorvente, quanto maior a concentração inicial de adsorvato, maior será a chance de adsorção pelos sítios ativos do adsorvente, aumentando a quantidade adsorvida. Porém, com a saturação dos sítios ativos do adsorvente, a percentagem de remoção pode ser reduzida.

Analisando a concentração de adsorvente o efeito é o contrário: em doses mais altas de adsorvente existem mais sítios para interagir, aumentando os percentuais de remoção. No entanto, a capacidade de adsorção diminui porque alguns sítios são bloqueados uns aos outros [39].

3.5.6.4 Temperatura

A temperatura atua diretamente no processo de adsorção, principalmente na constante de velocidade. Assim, o aumento da temperatura eleva a energia cinética das moléculas, influenciando diretamente no transporte das espécies. Dessa maneira, variações na temperatura provocam alterações na capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorvato [29].

3.5.6.5 Velocidade de agitação

A velocidade de agitação interfere no processo, pois o efeito de aumentar a taxa de agitação é diminuir a camada limite e a partir disso a resistência do filme à transferência de massa em torno das partículas adsorventes. Esta agitação fornece energia cinética as moléculas de adsorvente e adsorvato, contribuindo na primeira etapa da cinética de adsorção [38].

3.6 Resíduos como adsorventes

Os adsorventes são primordiais no processo de adsorção, onde variados materiais vêm sendo estudados e avaliados para atuar na remoção de efluentes industriais e de águas residuais. Entre esses materiais, comumente são utilizados resíduos de borracha, carvão ativado, nanopartículas, os quais apresentam vantagens e desvantagens em relação a eficiência e custo. Dos materiais citados, o carvão ativado é muito relatado e utilizado para este fim, pois apresenta boa eficácia, contudo é inviável economicamente. Por este motivo oneroso, as indústrias e ramos de tratamento se concentram na escolha de adsorventes, integrando o poder de adsorção ao custo associado [8,9,40].

Muitos pesquisadores estão trabalhando em metodologias para obtenção de novos adsorventes ou na modificação de materiais clássicos para alcançar melhores resultados e condições de adsorção, porém a operação de novas metodologias também é onerosa. Neste âmbito, a classe dos adsorventes naturais, também denominados bioadsorventes, apresenta grande notoriedade sendo uma alternativa promissora, dando indícios vantajosos em comparação com os sistemas convencionais existentes. O baixo custo, capacidade de regeneração, seletividade, grande área superficial, sustentabilidade, alta eficiência de adsorção, menores riscos químicos e biológicos e a possibilidade de recuperação de metais no processo, são algumas dessas vantagens [40].

Por definição, os bioadsorventes são materiais biológicos que possuem potencial de adsorção (biossorbitivo). Em suma, são biomassas, matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, que são capazes de desenvolver o mecanismo de biossorção [20].

A adsorção utilizando adsorventes naturais de baixo custo é relativamente recente, atraindo muita atenção desde a década de 90. O setor agrícola é um ramo que contribui diretamente no aproveitamento desses bioadsorventes, pois a

quantidade de resíduos e subprodutos agrícolas é consideravelmente alta, a qual é justificada pela grande demanda de alimentos para os seres humanos que fez crescer a indústria alimentícia. Dessa forma, é evidente a vantagem de utilizar resíduos agrícolas, pois além da boa capacidade de adsorção, é extremamente barato e está disponível no mundo inteiro [9,22,40,41].

Os componentes básicos dos resíduos agrícolas são hemiceluloses, lignina, lipídios, proteínas, açúcares simples, água, hidrocarbonetos e amido, contendo uma variedade de grupos funcionais que justifica a eficiência da adsorção. Estes grupos são: acetamida, álcool, carbonila, fenólico, amino, fosfato, etc, responsáveis pelos principais sítios ativos. O mecanismo de adsorção da biomassa consiste em várias etapas, incluindo fisissorção, quimissorção, complexação, adsorção na superfície, difusão através dos poros, troca iônica, etc [41,42].

O campo vasto de resíduos agrícolas compreende materiais como: cascas de frutas (banana, coco verde, laranja, manga, melão, etc), bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, sabugo de milho, cascas de arroz, girassol, romã, mandioca, amendoim, entre outros que se juntam a uma grande classe. Cada um desses exibe características intrínsecas, sendo importantíssimo estudar as condições de operação e conhecer o tipo de corante ou metal que será tratado, para assim otimizar a escolha do adsorvente e maximizar a adsorção. De um modo geral estes materiais são empregados de forma natural ou após algum tratamento físico-químico [22,42].

As seções 3.6.1, 3.6.2 e 3.6.3 apresentarão particularidades sobre os três resíduos explorados neste trabalho (borra de café, bagaço de malte e sisal), descrevendo suas características e amplas vantagens de uso.

3.6.1 Borra de Café

O café é mundialmente conhecido, produzido através de grãos torrados pertencentes ao fruto do cafeeiro (figura 7). Historicamente, a planta do café teve origem nas terras da Etiópia há mais de dois mil anos, no continente africano, entretanto foi fortemente difundida na Europa. No Brasil, a plantação de café iniciou-se em 1727 quando o oficial português Francisco de Mello Palheta trouxe as primeiras mudas. Estas foram plantadas inicialmente no Pará, logo depois se alastraram para os outros estados brasileiros. Essa disseminação se deu

exclusivamente pelas características climáticas, a partir daí o Brasil germinava um grande sucesso na produção de café [43].

Figura 7 - Frutos do cafeeiro.



Fonte: Retirado da referência [44].

Atualmente o café é uma das bebidas mais consumidas do mundo, sendo o Brasil o maior produtor e exportador de café. Nos últimos estudos socioeconômicos, a Embrapa estima que a safra em 2020 no Brasil alcançará a produção de aproximadamente 60 milhões de sacas (60 kg por saco), onde 75% se refere ao tipo café Arábica e 25% do tipo Conilon. Em questão territorial, o estudo revela que a área cultivada é em torno de 2,16 milhões de hectares, com um aumento de 1,4% em relação ao ano de 2019 [45].

Através desses dados é possível inferir que o setor econômico é favorecido, por outro lado alguns impactos ambientais ocorrem, como por exemplo, na quantidade de resíduos formados. Na industrialização de café solúvel é gerada uma quantidade considerável de resíduos sólidos, entre esses a borra de café. Esse subproduto também está presente no preparo do café comercial.

A borra de café (figura 8) é um resíduo formado após o tratamento extrativo de água quente com o café. Estima-se que para cada tonelada de café produzido forma-se 480 kg de borra, sendo incerto o destino final dessa borra. Alguns segmentos simplesmente descartam no meio ambiente, outros aplicam em adubos ou rações, mas a maioria utiliza na incineração para gerar energia nas caldeiras

industriais. Porém a queima desse resíduo também é prejudicial. Assim, destinar a utilização da borra de café de forma sustentável é um ato inteligente de contribuir a favor do meio ambiente [46].

Figura 8 - Borra de café.



Fonte: Retirado da referência [47].

Após o devido tratamento da borra de café, alguns estudos exibem resultados eficazes para aplicação em adsorção de efluentes industriais, mostrando o potencial do resíduo como adsorvente natural. Ademais, a exposição dos números da produção de biomassa viabiliza a sua utilização, pois demonstra disponibilidade e necessidade de aproveitamento.

3.6.2 Bagaço de Malte

Tecnicamente, o malte (figura 9) é a matéria prima (grãos de cereais) processada, controladamente, através da malteação. O malte é bastante utilizado na indústria cervejeira, o qual possui características propícias para o processo de fabricação da cerveja, como o alto teor de amido e equilíbrio de proteínas, essenciais para fermentar a levedura. Na produção da cerveja, o principal malte utilizado é o de cevada, porém existe também malte de trigo, de aveia, etc [48].

Figura 9 - Grãos de malte.



Fonte: Retirado da referência [48].

A indústria cervejeira é responsável por produzir grandes volumes de cervejas. Atualmente o Brasil é o terceiro país que mais produz, fabricando cerca de 13,3 bilhões de litros, seguindo os Estados Unidos e a China, os quais produzem 21,1 e 46 bilhões de litros, respectivamente. A [tabela 5](#) lista as cinco maiores potências na produção de cerveja entre 1990 e 2016 [49].

[Tabela 5](#) - Top 5 de países produtores de cerveja (1990-2016).

	Produção/ano (em milhões de hectolitros)			
	1990	2000	2010	2016
China	70.000	220.000	448.304	460000 *
EUA	238.997	232.500	228.928	221.353
Brasil	58.000	82.600	128.700	133.346
Alemanha	120.161	110.429	95.683	94.957
Rússia	**	54.900	102.930	78.200

* Estimativa, ** Dado indisponível

Fonte: Retirado da referência [49].

O bagaço de malte ([figura 10](#)) é um dos principais resíduos dessa produção, gerado após a etapa de mostura formando grande quantidade de biomassa. Para cada hectolitro de cerveja, corresponde em torno de 14 a 20 kg de bagaço de malte formado. Sendo assim, é um resíduo que tem baixo valor de mercado, entretanto possui nítido valor nutricional contendo aminoácidos, compostos fenólicos, lipídeos e vitaminas. Uma de suas finalidades são no uso como ração animal, ou compondo

alguns alimentos dos seres humanos. Mas, devido suas propriedades físico-químicas, também possui aplicação como adsorvente [50].

Figura 10 - Bagaço de malte.



Fonte: Retirado da referência [51].

O bagaço de malte, assim como a borra de café, exibe uma destacada composição química, fácil obtenção e relativa abundância. Diante disso, estudos recentes mostram que o bagaço de malte é um excelente adsorvente natural, alcançando valores consideráveis de remoção de contaminantes [52].

3.6.3 Sisal

O sisal (*Agave Sisalana*) é uma planta rústica, fibra vegetal, que teve origem nas terras pobres ou desérticas da América Central, principalmente no México. No Brasil, por volta de 1910 o sisal foi cultivado no estado da Bahia, se expandindo e adentrando no comércio no fim da década de 1930. Nos dias atuais, o sisal tem influente participação na situação socioeconômica de muitos agricultores brasileiros, pois é relatado que aproximadamente 700 mil agricultores cultivam a planta. Assim, o sisal gera emprego e renda para estas famílias [53]. A figura 11 exibe o cultivo do sisal.

Figura 11 - Plantação de sisal (Agave Sisalana).



Fonte: Retirado da referência [53].

Em termos de fibras, o sisal ocupa lugar de destaque, responsável pela principal fonte vegetal de produção do mundo. O Brasil é considerado o maior produtor, onde as regiões semi-áridas dos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte estão no topo do cultivo, sendo plantado na maioria dos casos em áreas não privilegiadas para o cultivo de outras culturas [53].

As fibras vegetais contidas na estrutura do sisal têm composições químicas biologicamente interessantes: celulose, ceras, hemicelulose, extrativos, lignina e umidade. Os valores dos componentes podem variar em função da natureza, tempo de colheita da fibra e condições climáticas envolvidas [54].

Durante a produção da fibra de sisal, resíduos são formados e diversas vezes não são utilizados para um fim útil. O aproveitamento desse resíduo pode trazer vantagens econômicas e ambientais, já que o sisal apresenta propriedades físico-químicas que fornece potencialidades para ser aplicado, além do baixo custo envolvido na obtenção.

Por estes motivos, estudos científicos visam explorar o sisal como adsorvente alternativo, atribuindo um melhor destino ao resíduo e aumentando seu valor.

3.7 Estado Literário de resíduos como adsorventes de corantes e metais

As [seções 3.7.1](#) e [3.7.2](#), a seguir, exibirão estudos da utilização de adsorventes naturais na remoção de corantes e metais, respectivamente. Será apresentando a eficiência do processo, viabilidade, fatores influentes e algumas comparações.

3.7.1 Adsorção de Corantes

No que diz respeito à remoção de corante, Santos e Pontes (2018) estudaram a adsorção de azul de metileno (AM) em soluções aquosas, investigando diferentes condições da borra de café. Foram usados 5 tipos de adsorventes: a borra de café *in natura*; ativada na mufla a 350°C, ativada quimicamente pelo H₂SO₄, e ativadas com H₂SO₄ e carbonização a 350 e 500°C. Os testes de adsorção foram feitos com concentrações de AM iguais a 5, 10 e 25 mg.L⁻¹. Esta pesquisa revelou que a borra ativada com H₂SO₄ carbonizada a 500°C obteve a maior capacidade de adsorção, com eficiência média de 99,57%. Entretanto todos os outros tipos de adsorvente apresentaram bons resultados, reforçando o potencial deste resíduo. A borra *in natura* apresentou uma ótima eficiência de 97,71%, não necessitando de um pré-tratamento químico (menor custo) para obter êxito [\[55\]](#). A [tabela 6](#) exibe o resumo dos resultados deste trabalho.

Tabela 6 - Eficiência de remoção do corante (com concentrações iniciais de 5, 10 e 25 mg.L⁻¹) para os diferentes tratamentos do adsorvente.

Adsorvente	5 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹
	Eficiência de Remoção (%)		
Borra Natural	95,32	97,47	97,71
Borra + H ₂ SO ₄	82,4	89,41	92,09
Borra com tratamento térmico (350 °C)	88,74	91,7	94,32
Borra + H ₂ SO ₄ (350 °C)	69,05	68,92	63,17
Borra + H ₂ SO ₄ (450 °C)	99,57	99,51	99,61

Fonte: Santos e Pontes (2018) [\[55\]](#).

Correia et al. (2020) aproveitaram o bagaço de malte e utilizaram como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno (AM), objetivando avaliar a capacidade de remoção do AM em efluente sintético. O bagaço de malte passou por algumas técnicas de caracterização, incluindo difração de raios-X, a qual concluiu a presença de materiais lignocelulósicos. Previamente o bagaço de malte passou por uma análise de granulometria (35 mesh), mas foi constatado, neste caso, que o tamanho da partícula não influenciou na remoção de AM. As variáveis estudadas foram a concentração de AM (40, 60 e 80 mg.L⁻¹), o pH (6, 7 e 8) e o tempo de agitação em banho finito (4, 5 e 6h), sob agitação de 250 rpm e temperatura de 40°C. Os resultados desta investigação foram satisfatórios, onde todos os ensaios demonstraram remoção de cor superior a 90%. A melhor condição experimental foi: concentração de AM de 80 mg.L⁻¹, pH 6 e tempo de agitação de 4 horas, removendo 94,26% do AM contido no efluente sintético. Ademais, os autores compararam a eficiência do bagaço de malte, com outros adsorventes, como caulim, folhas de pinheiro, argila ativada, etc. Foi concluído que o bagaço de malte é eficiente e econômico na remoção de AM [8]. Comparando o bagaço de malte deste trabalho, com a borra de café do estudo de Santos e Pontes (2018), é visto que algumas condições da borra de café (incluindo *in natura*) obtiveram maior eficiência na adsorção de AM. A [tabela 7](#) ilustra a melhor condição experimental para a adsorção no estudo de Correia et al. (2020).

Tabela 7 – Melhor condição experimental na remoção de AM.

Adsorvente	Concentração de AM (mg.L⁻¹)	pH	Tempo de agitação (h)	Eficiência de Remoção (%)
Bagaço de Malte	80	6	4	94,26

Fonte: Correia et al. (2020) [8].

Recentemente, Vargas et al. (2019) usaram a fibra de sisal para remoção dos corantes azul de metileno (AM) e preto reativo 5 (PR5). Entre alguns parâmetros foi investigando os efeitos das doses de adsorvente e do pH. Elevando a dosagem da biomassa de 0,5 a 10 g.L⁻¹ causou um aumento na porcentagem de remoção (R%) e diminuição da capacidade de adsorção (q). Foi constatado que o valor de 0,5 g.L⁻¹ foi a melhor dosagem, balanceando e otimizando os valores de (R%) e (q). Entre os

corantes, a fibra de sisal foi mais eficiente para o AM, tanto na percentagem de remoção (90%) como na capacidade de adsorção. O estudo do pH mostrou um comportamento oposto entre os corantes. O aumento do pH de 2-10 elevou a percentagem de remoção, sem diferenças significativas de pH 8 para 10. No caso do PR5, foi a diminuição do pH de 10-2 que aumentou a remoção. Essa contrariedade é devido à natureza catiônica e aniônica dos corantes AM e PR5, respectivamente. Baseado nisso, os valores mais adequados de pH foram de 8 (AM) e 2 (PR5). As capacidades máximas de adsorção atingiram 553,4 e 310,2 mg.g⁻¹ para AM e PR5, respectivamente. A [tabela 8](#) mostra a importância das isotermas de equilíbrio de adsorção, sendo possível quantificar a capacidade de adsorção e tirar conclusões do processo.

Tabela 8 – Valores ótimos de capacidade de adsorção relacionado a dosagem do adsorvente e o pH.

Adsorvente	Corante	Dosagem de adsorvente (mg.L ⁻¹)	pH	Capacidade de adsorção máxima (mg.g ⁻¹)
Sisal	AM	0,5	8	553,4
	PR5	0,5	2	310,2

Fonte: Vargas et al. (2019) [\[39\]](#).

Além disso, este trabalho realizou uma condição real de tratamento de efluente têxtil. O efluente era contido por: AM (50 mg.L⁻¹), PR5 (50 mg.L⁻¹), Verde Malaquita (20 mg.L⁻¹), Violeta de cristal (20 mg L⁻¹), NaCl (150 mg.L⁻¹) e Na₂CO₃ (150 mg L⁻¹), onde o pH foi ajustado para 2,0 e 8,0. Em pH 8 a taxa de remoção foi de 85% e em pH 2 foi de 42%. Para comparar, foi feito um teste em pH original de 7,5 do efluente e a remoção foi de 60%. Diante das condições e valores encontrados no processo de adsorção, as fibras de sisal é uma alternativa eficiente para tratar corantes e também efluentes com diversos corantes, nesse último caso em condições ácidas [\[39\]](#). A [tabela 9](#) resume esse teste de adsorção de efluente têxtil em condição real.

Tabela 9 – Influência do pH na eficiência de remoção no estudo de uma condição real de tratamento de efluente têxtil.

Adsorvente	Corante	pH	Eficiência de Remoção (%)
Sisal	Efluente têxtil	8	85
	com diversos	7,5	60
	corantes	2	42

Fonte: Vargas et al. (2019) [39].

A [tabela 10](#) resume o desempenho dos trabalhos citados até aqui, nas melhores condições experimentais, de biossorventes na adsorção do AM.

Tabela 10 - Comparação da percentagem de remoção de AM utilizando biossorventes.

Biossorvente	R (%)	Ref.
Borra de café	99,6	[55]
Bagaço de Malte	94,26	[8]
Sisal	90	[39]

Fonte: Elaborado pelo autor

Ainda sobre os corantes, Zanutto et al. (2015) fizeram uma avaliação cinética na remoção do corante amarelo reativo (AR) utilizando bagaço de malte. Uns dos parâmetros avaliados foram a dependência do pH e o tamanho da partícula no processo. Uma massa de 0,3 g de bagaço de malte foi adicionado em 50 mL de AR (75 mg.L⁻¹), sendo testado na faixa de pH de 1-12. O pH teve forte influência, sendo o melhor resultado para o pH igual a 2, removendo 85%. Esse resultado é coerente, pois o AR possui grupo aniônico que é removido pelo decrescimento do pH. O estudo cinético (pH=2) foi satisfatório, chegando a remover aproximadamente 93%, alcançando o equilíbrio em 360 minutos. Na cinética de adsorção, os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudosegunda ordem, representando uma adsorção química. Em relação à influência do tamanho da partícula de adsorvente, foi feito um teste onde a biomassa foi seca e peneirada nas faixas granulométricas de (16,20), (42,48), (500,635) mesh. Como resultado, não houve influência significativa nas taxas de remoção [56]. Este resultado, novamente, mostra a particularidade de cada adsorvente e efluente tratado, tendo em vista que o tamanho

da partícula influencia em outros estudos. Diante dos resultados e possibilidade de uso sem tratamento prévio, o bagaço de malte ganha destaque como adsorvente alternativo.

3.7.2 Adsorção de Metais

O bagaço de malte foi usado no estudo de Fontana et al. (2016) para remoção de chumbo. O tamanho da partícula foi investigado, porém não demonstrou diferenças significativas na remoção. Um planejamento fatorial foi executado, analisando o efeito do pH (2-4,5) e da velocidade de agitação (0-200 rpm). Os valores ótimos foram pH = 4,5 e velocidade de agitação = 170 rpm. O modelo de Langmuir foi o melhor descrito, possibilitando determinar valores envolvidos na adsorção, os dados se ajustaram ao modelo cinético de pseudosegunda ordem e os parâmetros termodinâmicos exibiram a espontaneidade do processo (endotérmico). Na cinética de bioadsorção, os experimentos foram realizados em 295, 305 e 315 K, onde o aumento de temperatura favoreceu o processo. Esse estudo apresentou uma capacidade de adsorção máxima de $q_{\text{máx}} = 29,1 \text{ mg.g}^{-1}$. A [tabela 11](#) evidencia os valores ótimos do estudo [\[57\]](#).

[Tabela 11](#) – Valores ótimos de pH e velocidade de agitação na adsorção de chumbo.

Adsorvente	pH	Velocidade de agitação (rpm)	Capacidade máxima de adsorção (g.mg^{-1})
Bagaço de Malte	4,5	170	29,1

Fonte: Fontana et al. (2016) [\[57\]](#).

Comparando com a capacidade de remoção de Pb (II) por outros bioadsorventes, apresentado no artigo, o bagaço de malte não expressou um alto $q_{\text{máx}}$. Contudo, atingiu $q_{\text{máx}} = 29,1 \text{ mg.g}^{-1}$ sem tratamento prévio, além da fácil aquisição e baixo custo, sendo considerado uma opção de grande relevância para atuar na remoção de Pb (II), assim como de outros contaminantes [\[57\]](#).

Dos Santos et al. (2011) exploraram a fibra de sisal como bioadsorvente na remoção de Pb (II) e Cd (II) em soluções aquosas, analisando parâmetros e a cinética envolvida. Neste estudo foram investigados os seguintes parâmetros: pH,

quantidade de biomassa e tempo de contato, a partir de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb . As melhores condições foram: pH igual a 7, quantidade de biomassa igual a 0,3 g e tempo de contato de 10 minutos. Este valor de pH é um resultado interessante, pois não necessita de ajuste de pH no tratamento de águas naturais. A isoterma de Freundlich foi o modelo mais adequado para os processos de remoção para ambos os metais, a qual propôs uma sorção em multicamada com distribuição de energias distintas nos sítios ativos, devido a heterogeneidade da superfície do sisal. O modelo de isoterma é essencial no entendimento do processo. A capacidade de bioadsorção foi de $1,85 \text{ mg.g}^{-1}$ e $1,34 \text{ mg.g}^{-1}$ para Cd (II) e Pb (II), respectivamente [58]. A [tabela 12](#) exibe os principais resultados.

[Tabela 12](#) – Melhores condições na adsorção de cádmio e chumbo.

Adsorvente	Metal	pH	Quantidade de biomassa (g)	Tempo de contato (min)	Capacidade máxima de adsorção (g.mg^{-1})
Sisal	Cádmio	7	0,3	10	1,85
	Chumbo	7	0,3	10	1,34

Fonte: Dos Santos et al. (2011) [58].

Com relação ao Pb (II), a fibra de sisal não apresentou um alto $q_{\text{máx}}$ em comparação com outros bioadsorventes utilizados neste problema, assim como no caso do bagaço de malte. Entre os dois bioadsorventes, o bagaço de malte exibiu maior $q_{\text{máx}}$, nas condições vistas no trabalho de Fontana et al. (2016). A diversidade da biomassa gera resultados mais satisfatórios ou não para cada situação, mas é nítido o potencial de adsorção da fibra sisalana, afirmando a viabilidade na bioadsorção de cádmio e chumbo em águas naturais poluídas.

A [tabela 13](#) resume o desempenho alcançado pelos autores Fontana et al. (2016) e Dos Santos et al. (2011) na adsorção de chumbo.

Tabela 13 - Comparação da capacidade de bioadsorção de chumbo utilizando bioadsorventes.

Bioadsorvente	$q_{\text{máx}}(\text{mg.g}^{-1})$	Ref.
Bagaço de Malte	29,1	[57]
Sisal	1,34	[58]

Fonte: Elaborado pelo autor

A pesquisa de Patterer et al. (2017) investigou o desempenho de adsorção da borra de café, para a remoção do metal tóxico cádmio, em solução aquosa. De um modo geral, o estudo visou analisar o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica da adsorção de cádmio, a fim de estimar os parâmetros envolvidos no fenômeno. Os experimentos de adsorção foram executados em diferentes temperaturas (10, 25 e 40°C), sem tratamento químico prévio para a borra de café, tamanho de partículas na faixa de <500 μm e concentrações de Cd (II) variando entre 5 e 100 mg.L^{-1} . Os dados mostraram que o equilíbrio foi alcançado em 3h e a isoterma de Langmuir foi o modelo matemático mais adequado aos dados experimentais, evidenciando uma adsorção em monocamada, exibindo como capacidade máxima de adsorção o valor de $q_{\text{máx}} = 4,48 \text{ mg.g}^{-1}$ a 10° C. Do ponto de vista termodinâmico, o processo se mostrou espontâneo e exotérmico, pois os valores de ΔG e ΔH foram negativos. O modelo cinético descrito foi de pseudo-segunda ordem, onde mostrou a natureza física do processo (Energia de ativação =14,5 kJ.mol^{-1}). Assim, o uso de borra de café *in natura* (sem tratamento químico) foi altamente viável para remoção de cádmio, unindo eficiência no tratamento ao custo [59].

A [tabela 14](#) resume os valores alcançados na adsorção de cádmio nos trabalhos de Dos Santos et al (2011) e Patterer et al. (2017).

Tabela 14 - Comparação da capacidade de bioadsorção de cádmio utilizando bioadsorventes.

Bioadsorvente	$q_{\text{máx}}(\text{mg.g}^{-1})$	Ref.
Borra de café	4,48	[59]
Sisal	1,85	[58]

Fonte: Elaborado pelo autor.

Seniūnaitė, Vaiškūnaitė e Bolutienė (2014), avaliaram a remoção dos metais cobre e chumbo utilizando borra de café. O estudo foi realizado a partir de diferentes tamanhos de partículas adsorventes ($>200\ \mu\text{m}$ e $<200\ \mu\text{m}$) e soluções de diferentes concentrações iniciais para os metais (0,5;1,0;1,5 e 3,0 mg.L^{-1}). Como resultado, a diminuição do tamanho da partícula adsorvente influenciou para ambos os metais. No caso do Cu (II), a eficiência aumentou em torno de 6 e 11%, para o chumbo aumentou entre 8 e 9%. Essa informação mostra que a etapa de trituração da borra de café é relevante.

Com respeito à variação da concentração inicial dos metais, a remoção de cobre para ($>200\ \mu\text{m}$) foi reduzida de 86 (0,5 mg.L^{-1}) para 72% (3 mg.L^{-1}), em ($<200\ \mu\text{m}$) a redução foi de 97 (0,5 mg.L^{-1}) para 78 (3 mg.L^{-1}). Para o Pb (II), as diferentes concentrações iniciais não influenciaram significativamente na remoção para ambos os tamanhos de partícula. Isso sugere que a eficiência do tratamento da borra de café depende do metal [60]. A [tabela 15](#) resume a influência do tamanho das partículas e das concentrações iniciais neste estudo.

Tabela 15 - influência do tamanho das partículas e das concentrações iniciais na remoção de cobre e chumbo.

Adsorvente	Tamanho de partícula	Concentração inicial dos metais (mg.L^{-1})	Remoção de cobre(%)	Remoção de chumbo(%)
Borra de café	$>200\ \mu\text{m}$	0,5	86	87
		3	72	87
	$<200\ \mu\text{m}$	0,5	97	96
		3	78	96

Fonte: Seniūnaitė, Vaiškūnaitė e Bolutienė (2014) [60].

Freitas (2018) explorou a borra de café para remoção do metal cromo em solução aquosa. O objetivo geral foi avaliar os efeitos da temperatura e da velocidade de agitação no processo. A borra de café foi lavada, filtrada, seca e macerada previamente. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 20 e 30 °C e as velocidades de agitação de 100 e 200 rpm, fixando o pH em 3 com 1 g de borra por 100 mL de solução à 100 ppm de Cr (VI). De acordo com a autora, essas condições fixas são valores otimizados por outro estudo. Após 5h, todos os ensaios

mostraram-se eficientes, alcançando remoções do adsorvato acima de 99%. A melhor condição para a remoção se deu em 30°C e 200 rpm ([tabela 16](#)).

Tabela 16 – Valores otimizados de temperatura e velocidade de agitação na remoção de cromo.

Adsorvente	Temperatura (°C)	Velocidade de agitação (rpm)	Remoção (%)
Borra de café	30	200	99,87

Fonte: Freitas (2018) [\[61\]](#).

Avaliando individualmente os parâmetros, a temperatura exibiu baixa influência no processo, sendo a velocidade de agitação a variável com mais efeito significativo. Através dos valores alcançados, afirma-se que a borra de café teve grande potencial em remover o metal cromo da solução [\[61\]](#).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foi proposto revisar a técnica de adsorção utilizando adsorventes alternativos para remoção de corantes e metais de efluentes. As informações contidas na literatura constataam que a borra de café, o bagaço de malte e o sisal são materiais eficientes e viáveis economicamente para o uso como biossorventes.

Foi visto que no geral, a diminuição do tamanho de partícula adsorvente melhora a adsorção, entretanto alguns casos são irrelevantes, sendo importante analisar a característica do adsorvato e adsorvente. Esta análise se estende a velocidade de agitação, que aponta favorecimento da adsorção após ser aumentada. O estudo do pH da solução de adsorvente é bem específico e depende do pH_{ZPC} , que está associado ao caráter iônico das espécies adsorvidas. O aumento da dose de adsorvente contribui com a eficiência de remoção, pois aumenta os sítios disponíveis para a adsorção. Já o aumento da concentração de adsorvato, melhora a capacidade de adsorção, pois maior será a chance de adsorção dos sítios ativos. A boa escolha das concentrações de adsorvato e adsorvente otimiza (R%) e (q). É importantíssimo ressaltar que os resultados para a adsorção dependem das condições experimentais e de características intrínsecas do adsorvato e adsorvente estudado, mas genericamente essas variáveis costumam mostrar interferência no processo.

As isotermas de Langmuir e Freundlich conseguem descrever bem os estudos, sendo importantíssima no projeto de adsorção para os biossorventes. Com respeito a cinética, muitos trabalhos ajustam seus dados ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros termodinâmicos apontaram a espontaneidade ou não do processo, revelando informações importantes para o custo do processo.

Os trabalhos investigados demonstraram que a borra de café, o bagaço de malte e o sisal apresentam propriedades para remoção de corantes e metais presentes em efluentes, sendo uma excelente alternativa aos métodos clássicos.

Comparando os biossorventes, a borra de café obteve a maior taxa de remoção de AM nos trabalhos levantados, seguindo-se o bagaço de malte e o sisal. Com respeito a capacidade de adsorção de chumbo, o bagaço de malte foi superior. Mas de um modo geral todos os biossorventes foram eficientes, onde apresentaram soluções inovadoras para os problemas relatados.

Portanto, este trabalho também contribui para um bem comum: a preservação do meio ambiente. O uso e propagação desses materiais, além de minimizar a contaminação das águas naturais, colaboram para o desenvolvimento sustentável.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realização de um estudo de adsorção experimental utilizando a borra de café, o bagaço de malte e o sisal na remoção de outros corantes e metais.

Explorar teoricamente e experimentalmente a necessidade de aproveitamento de outros bioissorventes e aplicá-los no estudo de adsorção de contaminantes industriais.

REFERÊNCIAS

- [1] SCHWARZENBACH, R.P., ESCHER, B.I., FENNER, K., HOFSTETTER, T.B., JOHNSON, C.A., VON GUNTEN, U., WEHRLI, B. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, p. 1072-1077, 2006.
- [2] SANTANA, Rayany Magali da Rocha. **Tratamento de corantes têxteis através de processos Fenton: desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.
- [3] ANIRUDHAN, T. S., RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactante modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215-225, 2015.
- [4] ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117-130, 2008.
- [5] FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**. v. 92, p. 407-418, 2011.
- [6] CHEN, L., WANG, L., WU, X., DING, X. A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1137–1143, 2017.
- [7] SANTOS, W. S., ROCHA, R. D. C. Utilização de adsorventes naturais (pinha de *Pinus taeda*) no processo de remoção do corante laranja reativo. **Synergismus scyentifica UTFPR**, v. 10, p. 123–130, 2015.
- [8] CORREIA, L. F., BARROS, J. M. H. F., FERNANDES, A. M., CLERICUZI, G. Z.; SOUSA, K. S. M. G. de. Use of malt bagasse as na adsorbent for the removal of the methylene blue dye. **Research, Society and Development**, vol.9, p. e730997781, 2020.
- [9] KADHOM, M., ALBAYATI, N., ALALWAN, H., AL-FURAIJI, M. Removal of dyes by agricultural waste. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, vol.16, p.100259, 2020.
- [10] ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H.; **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.
- [11] OLIVEIRA, A. R. M. de; SZCZERBOWSKI, D. Quinina: 470 anos de história, controvérsias e desenvolvimento. **Química Nova**, v. 32, p. 1971-1974, 2009.

[12] SILVA, L. R. C., SILVA, T. L.; ARAÚJO, F. P., SILVA FILHO, E. C., OSAJIMA. J. A. Uso de fotólise direta e H₂O₂/UV em solução aquosa contendo o corante violeta cristal. **Holos Environment**, v. 17, p. 138-148, 2017.

[13] LORENA, Susana. **InfoEscola**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/corantes/etirado>>. Acesso em: 15/09/2020.

[14] GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, M. V. B.. Corantes têxteis. **Química Nova [online]**, vol.23,p.71-78, 2000.

[15] Perigo colorido: azocorantes podem trazer problemas à saúde. **eCycle**. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/component/content/article/63-meioambiente/2004-corantes-roupas-azo-corantes-tingimento-camisetas-o-que-saoligacao-azoico.html>>. Acesso em: 21/09/2020.

[16] A indústria têxtil por trás dos panos. **βEQ**. Disponível em: <<https://betaeq.com.br/index.php/2019/05/07/a-industria-textil-por-tras-dos-panos/>>. Acesso em: 22/09/2020.

[17] LALNUNHLIMI, S., KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes Direct Blue 151 and Direct Red 31 by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

[18] MONTEIRO, Raquel Almeida. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009, São Paulo.

[19] RODRIGUEZ, O., GARDEA, T. J. L, HERNANDEZ, A; TIEMANN, K.J. Adsorption uptake and removal of toxic metal ions from solution by inactivated cells of *Larrea Tridentata* (creosote bush). **Journal of Hazardous Substance Research**, v.1, 1998.

[20] BARROS JUNIOR, Laerte de Medeiros. **Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2001, Natal.

[21] BRASIL. Constituição. **Artigo nº 225, de 05 de outubro de 1988**. Vi - do Meio Ambiente (art. 225). Brasília, DF: Senado Federal, 1988.

[22] CALVETE, Tatiana. **Casca de Pinhão – in Natura e Carvão Ativo – Adsorventes para Remoção de Corantes em Efluentes Aquosos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011, Porto Alegre.

[23] Resolução CONAMA Nº 357/2005. **Ministério do meio ambiente**. Disponível: <<https://www.gov.br/mma/pt-br>>. Acesso em:25/09/2020.

- [24] Resolução CONAMA Nº 430/2011. **Ministério do meio ambiente**. Disponível: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 25/09/2020.
- [25] RUTHVEN, Douglas Morris. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons Inc, 1984.
- [26] LOWELL, S; SHIELDS, Joan. E. **Powder Surface Area and Porosity**, Chapman & Hall, New York, 3ªed, 1991.
- [27] SOTO M. L., MOURE A., DOMINGUEZ H., PARAJO J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption—A review. **Journal of Food Engineering**, v.105, p.1–27, 2011.
- [28] ATKINS, Peter.; PAULA, Julio de. **Físico-Química Vol 3**. Rio de Janeiro: LTC. 7ª ed., 2004.
- [29] NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do. Et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [30] COONEY, David O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. CRC Press, 1999.
- [31] MACCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Units Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill, 5ªed., 1993.
- [32] GILES, C. H.; MACEWANTS, T. H.; NAKHWA, N; SMITH, D. Studeis in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973 – 3993, 1960.
- [33] GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.
- [34] CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.
- [35] HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999
- [36] AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology* v. 21, p. 285-294, 2001.
- [37] SILVA, Alfredo José Ferreira da. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019, Natal.

- [38] MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes. *Water Research*. v. 14, p. 15-20, 1980
- [39] VARGAS, V.H., PAVEGLIO, R. R., PAULETTO, P. de S., SALAU, N. P. G., DOTTO, L. G. **Chemical Engineering Communications**. vol. 207, p.523-536, 2019.
- [40] ALALWAN, H.A., KADHOM, M.A., ALMINSHID, A.H. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural byproducts. **J. Water Supply Res. Technol.**, vol. 69, p. 99-112, 2020.
- [41] RENU, M. A., SINGH, K., UPADHYAYA, S., DOHARE, R. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents. **Materials Today: Proceedings**. Vol. 4, p. 534–10, 538, 2017.
- [42] DE GISI, S., LOFRANO, G., GRASSI, M., NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, vol.9, p.10–40, 2016.
- [43] História do Café. **Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC)**. Disponível em: <<https://www.abic.com.br/o-cafe/historia/>>. Acesso em: 07/10/2020.
- [44] Respirar é preciso. **The Coffee Traveler**. Disponível em: <<http://www.thecoffeetraveler.net/home-1/>>. Acesso em: 07/10/2020.
- [45] Estudos socioeconômicos e ambientais. **Embrapa**. Disponível em: <<https://bit.ly/3jSgVSI>>. Acesso em: 07/10/2020.
- [46] CABRAL, M. S., MORIS, V. A. S., **Reaproveitamento da borra de café como medida de minimização da geração de resíduos**. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2010.
- [47] Benefícios da borra de café. **Exportadora de Guaxupé**. Disponível em: <<https://www.guaxupe.com.br/reutilizacao-da-borra-de-cafe/>>. Acesso em: 08/10/2020.
- [48] O que é Malte. **Clube Malte**. Disponível em: <<https://blog.clubedomalte.com.br/noticias/o-que-e-malte-2/>>. Acesso em: 08/10/2020.
- [49] O setor em números. **Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja**. Disponível em: <<https://www.sindicerv.com.br/o-setor-em-numeros/>>. Acesso em: 08/10/2020.
- [50] MATHIAS, T.R.S., MELLO, P.P.M., SERVULO, E.F.C. **Caracterização de resíduos cervejeiros**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.
- [51] Informe Blumenau. **Lei do bagaço da cerveja une diferentes segmentos de Blumenau**. Disponível em: <<https://www.informeblumenau.com/lei-do-bagaco-da-cerveja-une-diferentes-segmentos-de-blumenau/>>. Acesso em: 08/10/2020.

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

[53] Sisal. **Embrapa**. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio_sisal/arvore/CONT000fbaroeq402wx5eo0wyh66j2pzq4se.html>. Acesso em: 10/10/2020.

[54] LI, Y., MAI, Y.-W., YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, vol. 60, p. 2037–2055, 2000.

[55] SANTOS, I. C., PONTES, P. P. **Utilização da borra de café como bioadsorvente para remoção de corantes de efluentes**. XIV Simpósio Ítalo Brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 2018.

[56] ZANUTTO, A., SILVA, B. C. da, DUARTE, E. R., ALMEIDA, L. N. B. de., PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação cinética do bagaço de malte na remoção do corante amarelo reativo**. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2015.

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

[58] SANTOS, W. N. L. dos., CAVALCANTE, D. D., SILVA, E. G. P. da., VIRGENS, C. F. das., DIAS, F. de S. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions by Agave sisalana (sisal fiber). **Microchemical Journal**. vol. 97, p. 269-273, 2011.

[59] PATTENER, S. M., BAVASSO, I., SAMBETH, J. E., MEDICI, F. Cadmium Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Spent Coffee Grounds. **Chemical Engineering Transactions**, vol. 60, 2017.

[60] SENIŪNAITĖ, J., VAIŠKŪNAITĖ, R., BOLUTIENĖ, V. **Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal from aqueous solutions**. The 9th International Conference Environmental Engineering, 2014.

[61] FREITAS, Amanara Souza de. **Uso de borra de café como adsorvente para resíduos de cromo (VI)**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, 2018, João Pessoa.