



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT
DEPARTAMENTO ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - DESA
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

REBECA RHUANY SILVA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DO USO DA BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE DE
ÍONS DE COBRE**

CAMPINA GRANDE – PB

2022

REBECA RHUANY SILVA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DO USO DA BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE DE
ÍONS DE COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado a Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheira Sanitária Ambiental.

Área de concentração: Tratamento de efluente.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Coorientador(a): Dra. Aline Pacheco Albuquerque

**CAMPINA GRANDE
2022**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

B238a Barbosa, Rebeca Rhuany Silva.
Avaliação do uso da borra de café como adsorvente de íons de cobre [manuscrito] / Rebeca Rhuany Silva Barbosa. - 2022.
41 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2022.
"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira , Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
"Coorientação: Profa. Dra. Aline Pacheco Albuquerque , Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
1. Resíduos agrícolas. 2. Recursos hídricos. 3. Tratamento de água. 4. Metais. I. Título

21. ed. CDD.333.91

REBECA RHUANY SILVA BARBOSA

AVALIAÇÃO DO USO DA BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE DE ÍONS
DE COBRE

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado a Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheira Sanitária e Ambiental.

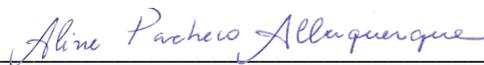
Área de concentração: Tratamento de efluente.

Aprovada em: 24 / 11 / 2022.

BANCA EXAMINADORA



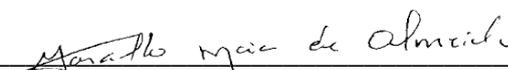
Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Dra. Aline Pacheco Albuquerque (Coorientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dra. Márcia Ramos Luiz
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dr. Marcello Maia de Almeida
Instituto Federal da Paraíba (IFPB)

AGRADECIMENTOS

À Deus que guiou o meu caminho com coragem, paciência e discernimento para superar as dificuldades durante toda essa jornada.

A minha família, principalmente minha mãe Vera Lúcia, meu pai José Roberto, meus irmãos Luana e Rhuan, aos meus tios Socorro e Gilson e minhas primas Priscila e Gesana que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

As minhas amigas da graduação Bruna Emanuely e Wellem Martins por todos os momentos de alegria que só vocês poderiam proporcionar, a Alessandra Ferreira e Ayrton por sempre me incentivarem e estarem dispostos a me ajudar nos momentos de surto.

Aos amigos da universidade e também a Aline e Chintia por toda ajuda e apoio no curto período de tempo que passei no Lapeca.

A banca avaliadora Márcia Ramos e Marcello Maia, pelas contribuições no processo final desse trabalho.

Por fim, ao meu orientador Prof. Fernando Fernandes pela compreensão, paciência, disponibilidade do seu tempo e os valiosos ensinamentos que permitiram a construção desta pesquisa.

RESUMO

Nos últimos anos a situação da crise hídrica está cada vez mais preocupante, principalmente por não ter água potável suficiente para atender a população, um dos motivos dessa crise é o lançamento de efluentes de diversas origens de forma inadequada, sobretudo os de origem industrial que possuem metais pesados na sua composição, a remoção desse elemento tem um elevado custo e é bastante problemática devido a sua capacidade bioacumulativa quando presentes na água. Existem diversas metodologias de tratamento para a remoção de metais pesados e a adsorção é a mais usada em meio aquoso, entretanto o elevado custo da matéria-prima utilizada limita sua aplicabilidade. Em virtude disso pesquisa-se acerca de tratamentos alternativos com baixo custo e elevada eficiência, como é o caso do uso de resíduos agroindustriais como adsorvente, em vista disso, o objetivo desta pesquisa foi de analisar o potencial de adsorção da borra de café para remoção íons de cobre em um efluente sintético. A borra de café foi lavada e seca para serem utilizadas nos ensaios, com a finalidade de otimizar o processo de adsorção realizou-se o planejamento fatorial experimental 2^3 analisando a interação dos fatores estudados que são a massa do adsorvente, concentração da solução e o tempo de contato. Os resultados da remoção dos íons de cobre foram bastante significativos alcançando um percentual de remoção de 97,88% com a concentração final de 0,211mg/L, a partir das melhores condições obtidas no planejamento fatorial realizou-se os estudos da cinética através da regressão não linear para o ajuste dos dados experimentais nos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem obteve o melhor ajuste por conta que na análise estatística da média quadrática dos erros apresentou o menor erro, isso sendo indicativo que ocorreu quimissorção no processo de adsorção. Também utilizou-se das melhores condições estabelecidas no planejamento experimental fatorial pra realizar os ensaios das isotermas e os dados experimentais sendo ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich, com base nos resultados a adsorção foi considerada favorável, além de que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e consequentemente indicando uma boa afinidade entre os íons de cobre com a superfície da borra de café.

Palavras chaves: Resíduos agrícolas; Remoção; Metais.

ABSTRACT

In recent years, the situation of the water crisis is increasingly worrying, mainly because there is not enough drinking water to serve the population, one of the reasons for this crisis is the inappropriate release of effluents from various sources, especially those of industrial origin that have heavy metals in its composition, the removal of this element has a high cost and is quite problematic due to its bioaccumulative capacity when present in water. There are several treatment methodologies for the removal of heavy metals and adsorption is the most used in aqueous media, however the high cost of the raw material used limits its applicability. As a result, research is being carried out on alternative treatments with low cost and high efficiency, such as the use of agro-industrial waste as an adsorbent, in view of this, the objective of this research was to analyze the potential of adsorption of coffee grounds for removal copper ions in a synthetic effluent. The coffee grounds were washed and dried to be used in the tests, with the purpose of optimizing the adsorption process, a 2³ experimental factorial design was carried out, analyzing the interaction of the factors studied, which are the mass of the adsorbent, solution concentration and time of contact. The results of removing copper ions were quite significant, reaching a removal percentage of 97.88% and based on the best conditions obtained in the factorial design, kinetic studies were carried out through non-linear regression to adjust the experimental data in the pseudo-first and pseudo-second order models, the pseudo-second order model obtained the best fit because the statistical analysis of the mean squared errors presented the smallest error, indicating that chemisorption occurred in the adsorption process. The best conditions established in the factorial experimental design were also used to carry out the isotherm tests and the experimental data being adjusted for the Langmuir and Freundlich models, based on the results, the adsorption was considered favorable, in addition to the Langmuir model being which best fit the experimental data and consequently indicating a good affinity between the copper ions with the surface of the coffee grounds.

Key-words: Agricultural waste; Removal; Metals.

LISTADE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - adsorção de cádmio por borra de café.	16
Figura 2 - Borra de café.	21
Figura 3 - Preparação da solução estoque e diluições.	22
Figura 4 –Processo de montagem da curva de calibração. a) Solução em repouso. b) Leitura no espectrofotômetro.	23
Figura 5 - Esquema de ensaio de adsorção.	24
Figura 6 - Curva de calibração para os íons de cobre.	27
Figura 7 - Gráfico de Pareto para variável resposta qt.	31
Figura 8 - Gráfico de Pareto para variável resposta %REM.	31
Figura 9 - Gráfico de contorno para variável qt.	32
Figura 10 - Gráfico de contorno da variável %REM.	32
Figura 11 - Modelo Cinético pseudo-primeira ordem.	34
Figura 12 - Modelo Cinéticos pseudo-segunda ordem.	34
Figura 13 - Modelo da isoterma de Langmuir.	36
Figura 14 - Modelo da isotermas de Freundlich.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes.....	15
Tabela 2 - Valores usados no planejamento experimental fatorial.....	23
Tabela 3 - Matriz de planejamento fatorial 2 ³	24
Tabela 4 - Valores do Planejamento fatorial 2 ³ com as variáveis respostas de qt e %REM	28
Tabela 5 - Análise de Variância para a variável resposta qt.....	29
Tabela 6 - Análise de Variância para a variável resposta %REM.....	30
Tabela 7 - Condições de ensaio cinético de adsorção para íons de cobre.	33
Tabela 8 - Análise estatística para os modelos cinéticos.....	34
Tabela 9 - Condições de ensaio para as isotermas.....	35
Tabela 10 - Análise estatística para os modelos de isotermas.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%R	Percentual de remoção
1/n	Constante relacionada a heterogeneidade da superfície
C0	Concentração inicial do metal
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
GLE	Grau de liberdade
ICA	Instituto Brasileiro de Cobre
k1	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem
k2	Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem
KF	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich
KL	Constante de Langmuir
MSE	Médio quadrática dos erros
qmax	Capacidade máxima de adsorção
Rpm	Rotação por minuto
q_e	Quantidade soluto adsorvida
q_t	Quantidade adsorvida do metal

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVO GERAL	12
2.1 Objetivos específicos	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Metais Pesados	13
3.1.1 Cobre	13
3.1.2 Legislação Ambiental	14
3.2 Tratamento de Efluentes	15
3.2.1 Biossorção	15
3.3 Adsorção	17
3.4 Cinética de adsorção	17
3.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	18
3.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	18
3.5 Isotermas	18
3.5.1 Modelo de Langmuir	19
3.5.2 Modelo de Freundlich	19
4 METODOLOGIA	21
4.1 Bioadsorvente	21
4.2 Preparo da curva de calibração	21
4.3 Espectrofotometria para determinação de íons de Cobre (II)	22
4.4 Determinação das condições experimentais	23
4.4.1 Planejamento experimental fatorial	23
4.4.2 Estudo cinético de adsorção para borra de Café	25
4.4.3 Estudo das isotermas de adsorção para Borra de Café	26
5 RESULTADOS	27
5.1 Curva de calibração	27
5.2 Planejamento fatorial experimental	27
5.4 Modelagem cinética de adsorção	33
5.5 Modelagem das isotermas	35
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
REFERÊNCIA	39

1 INTRODUÇÃO

O avanço da globalização influenciou na intensificação da velocidade do processo de industrialização no último século, como consequência tem-se a exploração e contaminação dos recursos naturais de forma desenfreada. Nas últimas décadas vários países estão enfrentando a crise hídrica, como tem sido chamada a falta qualidade e quantidade de água para abastecimento humano, responsável por inúmeros problemas ambientais, sociais que interfere diretamente na produção de alimentos e geração de energia elétrica.

A poluição das águas pode ser causada por diversos fatores, como o lançamento de efluentes de forma inadequada que apresentam metais pesados na sua composição, eles sendo encontrados em efluentes de origem industrial, agricultura e outras atividades humanas que são desaguados nos rios, lagos e águas subterrâneas (SHOKR et al., 2016). O Brasil possui a Resolução nº 430 do CONAMA (2011), responsável por definir quais as condições necessárias que o efluente deve possuir para seu lançamento em corpos hídricos, visando a proteção dos mesmos de possíveis contaminações.

A preocupação envolvida na presença de metais pesados em corpos hídricos é devido a sua capacidade bioacumulativa, em que são transportados para os organismos através das águas e de acordo com Montone (2015) ocorre o acúmulo gradativo desses elementos ao longo da cadeia alimentar. O cobre é essencial para o bom funcionamento dos seres vivos, entretanto em concentrações elevadas pode ser potencialmente perigoso, como é possível observar nos peixes em que, são afetados pela alta concentração de cobre no meio aquático. Em águas doces a toxicidade é maior e só perde para o mercúrio (KASPER, 2019).

Buscando atender as exigências da legislação, os efluentes industriais passam por tratamentos físicos, químicos e biológicos, como aponta Gandhi e Surerus (2015) para alcançar o sucesso operacional. As etapas devem ser combinadas e muitas das vezes não é suficiente para realizar o tratamento de forma eficiente. De acordo com Burakov et al. (2018) a adsorção é o método mais usado por conta da facilidade de operação e ser bastante eficiente no processo de remoção, entretanto o custo comercial do carvão ativado acaba limitando seu uso.

Diversos estudos estão sendo realizados em busca de materiais alternativos que se assemelhem a capacidade operacional do carvão ativado e que seja mais barato. Esses materiais podem ser vistos na técnica de biossorção, que é o uso de resíduos agroindustriais como material adsorvente, vem obtendo resultados promissores pelo fato de ser um método econômico, altamente eficiente e de fácil implementação, tornando-se uma alternativa de sucesso para os

métodos convencionais (EL-SAYED; EL-SAYED, 2014). Um dos fatores que pode influenciar na escolha do biosorvente é sua abundância na natureza.

Segundo Kaneto (2019), o Brasil foi o maior consumidor de café do ano de 2019, onde os brasileiros foram responsáveis pelo consumo de 1,2 milhões de toneladas da bebida. Como resultado dessa grande quantidade consumida, estimasse que tenha sido gerado aproximadamente 7,2 mil toneladas de borra de café, em vista disso a utilização da borra de café como material adsorvente tem potencial para ser usado como biosorvente alternativo, inclusive diversos estudos vem demonstrando ótimos resultados.

Diante do que foi posto, esta pesquisa avaliou o tratamento de um efluente sintético para a remoção de íons de cobre através do uso da borra de café como adsorvente, com a possibilidade de ser uma alternativa mais barata para a remoção de metais pesados dos efluentes industriais.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo analisar o potencial de adsorção da borra de café para remoção de íons de cobre (Cu^{2+}) em efluente industrial sintético.

2.1 Objetivos específicos

- Realizar o planejamento fatorial experimental para identificar quais as melhores condições de massa do adsorvente, concentração da solução e tempo de contato para os ensaios de adsorção.
- Realizar o estudo da cinética de adsorção de acordo com os resultados obtidos no planejamento fatorial experimental.
- Realizar o estudo das isotermas de Langmuir e Freundlich de acordo com os resultados obtidos na modelagem cinética.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metais Pesados

Poluição hídrica causada por metais pesados é bastante preocupante em razão de que estes não são biodegradáveis e sua eliminação do meio ambiente ser bastante difícil (GAUTAM et al., 2016), apresentando um elevado poder de bioacumulação quando presentes na água eles são transportados para os organismos vivos, Hu et al. (2020) apontam que as concentrações dos metais aumentam a cada nível trófico, ou seja os predadores do topo da cadeia alimenta terão as maiores concentrações e gerando diversos risco a saúde.

Os metais pesados são definidos como elementos químicos que possuem uma alta densidade, geralmente acima de 5 g/cm³, porém existem átomos com densidade abaixo desse valor, como é o caso do alumínio. Embora os metais sejam geralmente considerados poluentes, é importante reconhecer que eles são substâncias naturais (TCHOUNWOU et al., 2012), estando presentes no planeta terra desde a sua origem e a poluição causada por esses elementos ocorre quando suas concentrações estão muito acima do normal.

De acordo com Shokr et al. (2016), as principais ações que contribuem para a contaminação dos solos e recursos hídricos por metais pesados estão relacionadas às atividades realizadas pela sociedade, especialmente as dos setores da agricultura, mineração e da indústria, essa última sendo uma das mais prejudiciais para o meio ambiente e os seres humanos, em virtude que seus efluentes possuem elevado níveis de metais quando lançado de forma ilegal (FARNANE et al., 2017).

Existem elementos metálicos que possuem a função reguladora para os organismos, ou seja, são essenciais para o bom funcionamento fisiológico. Porém, caso as concentrações dos metais pesados forem acima dos níveis seguros, também podem causar doenças, uma vez que sua contaminação gera consequências, como a inibição das atividades enzimáticas, síntese de proteínas, variações na função do ácido nucleico e as alterações na permeabilidade da membrana celular (BERNARDO, 2021).

3.1.1 Cobre

O cobre é um metal bastante antigo que influenciou no desenvolvimento das civilizações. Na literatura existem diversas citações sobre esse fato, por exemplo na Bíblia, na

passagem do Livro de Gêneses que está relacionada ao filho de Lamec e Sela, ‘Tubal-Caim’: “O pai de todos aqueles que trabalham o cobre e o ferro” (GENÊSIS 4:22).

Ele é um elemento químico que faz parte do grupo 11 da tabela periódica com massa atômica 63,55 e tem número atômico 29. Possui diversas aplicações por conta da suas características físicas e químicas, uma vez que é resistente à corrosão e a altas temperaturas, além de ser um bom condutor de eletricidade e calor (ICA/Procobre, 2017).

As características que o cobre possui fazem com que tenha extrema importância, visto que ele contribui para indústria moderna e também na evolução da sociedade atual. De acordo com ICA/Procobre (2017), esse metal é utilizado em inúmeros setores, como na saúde, energia, meio ambiente, telecomunicações, piscicultura ou misturado com outros metais, como no caso da liga metálica que pode ser formada por cobre e níquel.

Sendo este metal essencial para o bom funcionamento das enzimas do corpo humano, segundo Santos (2020) que relata ser indispensável para manutenção dos sistemas nervosos, imunitário e na produção dos glóbulos vermelhos. A absorção é feita através da alimentação, se as concentrações absorvidas estiverem acima do necessário diversas doenças podem ser ocasionadas, como vômito, diarreia, tontura, insônia e em casos graves degeneração hepatocelular, dano cerebral, cirrose hepática, necrose e morte (BRIFFA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020).

3.1.2 Legislação Ambiental

Em virtude dos problemas que podem ser causados pelos metais pesados, é indispensável a existência de legislações que sejam capazes de atuar na prevenção da contaminação dos corpos aquáticos. Diante disso no Brasil, há a resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que define quais os critérios e valores de qualidade quanto a presença de substâncias químicas em efluentes decorrentes das atividades humanas (CONAMA, 2011). Os valores máximos dos padrões de lançamentos podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total (As)	0,5 mg/L
Bário total (Ba)	5,0 mg/L
Cádmio total (Cd)	0,2 mg/L Cd
Chumbo total (Pb)	0,5 mg/L
Cianeto total (CN)	1,0 mg/L
Cobre dissolvido (Cu)	1,0 mg/L
Ferro Dissolvido (Fe)	15,0 mg/L
Níquel total (Ni)	2,0 mg/L
Prata total (Ag)	0,1 mg/L
Zinco total (Zn)	5 mg/L

Fonte: Adaptado da Resolução CONAMA n° 430 (2011).

3.2 Tratamento de Efluentes

Para que as concentrações dos metais não estejam acima do que é exigido pela Resolução n° 430/2011 do CONAMA, é necessário que os efluentes industriais passem por um tratamento prévio antes de ser lançado na rede pública ou nos mananciais. Os principais processos para o tratamento de efluentes industriais podem ser físicos, químicos e biológicos, uma desvantagem apontado por Da Silva et al. (2014) é que, em vários casos, para que esses métodos alcancem alta eficiência o custo operacional acaba também aumentando.

Dentre as técnicas para a remoção de metais pesados a adsorção é a que se mostra mais eficiente, além de ser um processo relativamente simples e útil, uma vez que para a retirada de diversos contaminantes, como por exemplo para a remoção de contaminantes re-calcitrantes ou refratários ao tratamento biológico, como compostos orgânicos diversos e inorgânicos (nitrogênio, sulfetos e metais) (METCALF; EDDY, 2015).

3.2.1 Biossorção

Diversos estudos vêm sendo realizados em busca de materiais alternativos que apresentem viabilidade econômica na utilização do carvão ativado, mas que a eficiência

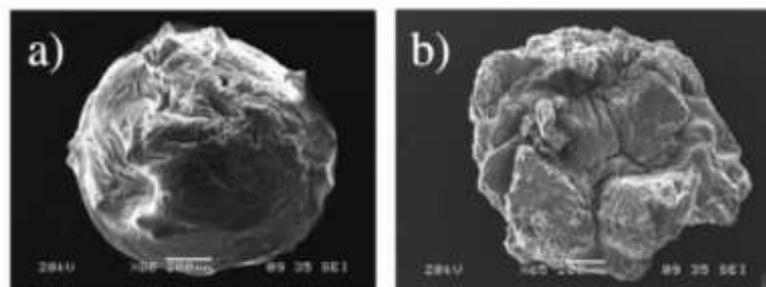
operacional seja a mesma ou até melhor. Um método que se assemelha a adsorção por carvão ativado é a biossorção, que consiste na adsorção de metais pesados por meio da utilização de resíduos agroindustriais como um adsorvente (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017).

Para Lee et al. (2014), as vantagens da biossorção é que não necessita de muita energia para converter a matéria prima em bioadsorventes, além de possuírem capacidade de renovação, ou seja podem ser reutilizados e não apresentarem toxicidade. O ponto principal é que esses materiais podem ser encontrados em grande quantidade na natureza, em virtude que os resíduos não apresentam um retorno econômico que seja vantajoso na agropecuária, eles são descartados ou servem como ração animal.

Segundo Kaneto (2019), o Brasil foi o maior consumidor de café do ano de 2019, onde os brasileiros foram responsáveis pelo consumo de 1,2 milhões de toneladas da bebida. Como resultado dessa grande quantidade consumida, estimasse que tenha sido gerado aproximadamente 7,2 mil toneladas de borra de café. Como a geração da borra de café é bastante elevada, esse resíduo pode ser considerado como adsorvente alternativo para remoção de metais pesados em efluentes industriais.

Diversas pesquisas vêm demonstrando resultados positivos sendo realizadas acerca da capacidade adsorptiva, como no caso estudo de Torres, Vega e Mina (2019) que alcançou uma taxa remoção superior a 98%, além que esse estudo mostrou grande afinidade de adsorção entre os metais e a borra de café (Figura 1). Na Figura 1 a) é a borra de café antes da remoção e a Figura 1 b) depois da adsorção de 100 ppm de cádmio é possível ver como a estrutura superficial da borra de café mudou no processo.

Figura 1 - adsorção de cádmio por borra de café.



Fonte: Torres, Vega e Mina (2019).

3.3 Adsorção

Adsorção é um processo físico-químico de interação entre as moléculas, sendo elas líquidas, gasosas ou sólidas. Os átomos de uma substância fluida (adsorvato) se aderem à superfície de uma substância sólida (adsorvente), isso significa que o nível de eficiência do processo de adsorção está diretamente ligada ao tamanho da superfície do material adsorvente. Sendo assim, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984) são os mais usados. Esse fenômeno pode ser classificado de acordo com a natureza das forças envolvidas.

Para Atkins (1999), se a adsorção ocorrer por interações físicas (conhecida como fisissorção), as forças responsáveis pela aderência entre o adsorvato e o substrato serão as de Van Der Waals, pois em virtude de ser considerada uma interação fraca, ela pode ser revertida. No caso da adsorção química (também chamada de quimissorção), a ligação é covalente e essa interação é mais forte do que na adsorção física, posto que quimissorção apresenta novas ligações resultantes essencialmente da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020).

Ainda Nascimento et al. (2020), condições como área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio são os principais parâmetros que influenciam no processo de adsorção, em virtude de esses fatores estão ligados à natureza do adsorvente ou do adsorvato e das condições operacionais, das quais podem beneficiar ou desfavorecer a eficiência de aplicação desse método.

Quando o soluto é removido da solução aderindo-se ao adsorvente, a adsorção continua até que o sistema alcance o estado de equilíbrio no qual é possível definir a capacidade de adsorção utilizando as isotermas de adsorção, onde relaciona a concentração de equilíbrio da quantidade de um adsorvato e a quantidade das partículas adsorvidas. As isotermas de adsorção de uma vasta gama de adsorvatos têm sido satisfatoriamente ajustadas por meio dos modelos de adsorção de Langmuir ou Freundlich (ATKINS, 1999; DEMIRBAS, 2008).

3.4 Cinética de adsorção

Para saber se o uso de um adsorvente é viável, utiliza-se da cinética de adsorção, analisando o fenômeno de transferência de massa que ocorre da solução para a superfície de uma partícula adsorvente, ou seja, os modelos cinéticos de adsorção são empregados a fim de

sugerir o mecanismo de adsorção presente na interação entre adsorvato e adsorvente (DOS SANTOS, 2019). Os modelos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os mais utilizados.

3.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido a partir de uma análise simples da cinética de adsorção realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), na qual é baseada na capacidade que os sólidos possuem, representada pela Equação (1).

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

Em que:

q_t : quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente em um tempo t (min) (mg/g);

q_e : quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente na fase sólida em equilíbrio (mg/g);

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t : tempo (min).

3.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Para modelo de pseudo-segunda ordem Ho e McKay (1999) desenvolveram uma em que a taxa de remoção (q_t) é expressa na forma não linear pela Equação (2). E k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

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

3.5 Isotermas

A partir das isotermas é possível definir o equilíbrio de adsorção entre o adsorvente e adsorvato, esse processo é de extrema importância em virtude para o entendimento do processo, porque isso causa uma melhoria geral das vias do mecanismo de adsorção e para o *design* eficaz do sistema de adsorção (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

3.5.1 Modelo de Langmuir

Em 1916, Irving Langmuir desenvolveu um modelo que representa o processo de adsorção, sendo necessário para sua aplicação atender alguns pressupostos como: existir um número definido de sítios, que tem energia equivalente, as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (LANGMUIR, 1916). A isoterma de Langmuir é representado pela Equação (3):

$$q = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (3)$$

Onde:

q = quantidade adsorvida (mg/g);

q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L = constante de Langmuir (L/mg);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

Segundo Dos Santos (2019), a Equação (3) pode ser linearizada para encontrar os valores de K_L e q_{max}. As Equações (4) e (5) são as mais utilizadas na forma linear.

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

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

3.5.2 Modelo de Freundlich

No ano de 1912, foi produzido empiricamente o modelo de Freundlich, sendo bastante utilizado nos dias de hoje por conta da sua competência de ajustar aos dados de adsorção. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906). A Equação (6) é a representação desse modelo.

$$q = K_F * C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde:

q: quantidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

1/n: constante relacionada a heterogeneidade da superfície;

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

A linearização da Equação (6) pode ser obtida aplicando o logaritmo em ambos os lado, tem-se:

$$\log q = \log K_F * \frac{1}{n} * C_e \quad (7)$$

4 METODOLOGIA

A metodologia neste trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) que se localiza no Centro de Ciências Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.1 Bioadsorvente

O bioadsorvente usado nos ensaios foi a borra de café, proveniente de residências e de lanchonetes da Universidade Estadual da Paraíba. Após a coleta, a mesma foi lavada duas vezes com água destilada para remover compostos solúveis como açúcares, em seguida, a borra foi exposta ao sol em bandejas de alumínio por 48 horas e armazenada em pote de vidro (Figura 2).

Figura 2 - Borra de café.



Fonte: Autoria própria.

4.2 Preparo da curva de calibração

Hidróxido de Amônio 30%: em um balão volumétrico de 1L, adicionou-se 250 mL do reagente P. A (hidróxido de amônio, aferindo com água destilada).

PAR [4-(2'-Piridilazo) resorcinol]: dissolveu-se 30 mg do PAR em 250 mL de Hidróxido de Amônio 30%. Esse reagente está sendo utilizando como agente complexante do metal.

Solução tampão de Bórax 0,01 mol/L: para obter a concentração de 0,01 mol/L, diluiu-se 0,381 g de Tetraborato de sódio ($10\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água destilada. Usado para que a reação de complexação do metal pelo PAR permanecesse na faixa de pH 9.

4.3 Espectrofotometria para determinação de íons de Cobre (II)

Para a determinação da curva de calibração do Cu^{2+} , obteve-se uma solução estoque preparada a partir do sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), onde 0,3924 mg do sulfato foi dissolvido em 1 L de água destilada para se ter uma solução estoque de Cu^{2+} com concentração de 100mg/L. Partindo da solução estoque, foram feitas diluições para as concentrações de (1, 2, 4, 6, 8, 10) mg/L em balões volumétricos de 100mL (Figura 3).

Figura 3 - Preparação da solução estoque e diluições.



Fonte: Autoria própria.

Para obtenção da curva analítica do metal do Cu^{2+} , utilizou-se balões volumétricos de 25 mL. Fazendo-se a complexação do metal adicionando 5mL da solução tampão, 5mL da amostra a ser analisada, 5 mL do PAR e aferir balão com a solução tampão. O branco foi formado da mesma forma que as soluções de calibração, com exceção das 5 mL das amostras e foram substituídas por água destilada.

As amostras (Figura 4) ficaram em repouso por 30 minutos, antes de ser realizada a leitura no espectrofotômetro, utilizando-se o comprimento de onda 510nm. Assim sendo foi possível criar a curva de calibração para determinação da concentração remanescente de íons cobre nos ensaios de adsorção.

Figura 4 – Processo de montagem da curva de calibração. a) Solução em repouso. b) Leitura no espectrofotômetro.



Fonte: Autoria própria.

4.4 Determinação das condições experimentais

4.4.1 Planejamento experimental fatorial

Buscando definir quais as melhores condições no processo experimental de adsorção, utilizou-se do planejamento fatorial k^n , no qual realizaram-se diversas combinações dos fatores (k) em diferentes níveis (n) a serem analisados no experimento. Para este estudo os fatores escolhidos foram a massa, concentração da solução de íons de cobre (II) e o tempo de contato e tendo interação de apenas dois níveis.

O planejamento fatorial dos fatores analisados estabeleceu 2^3 , acrescentando três pontos centrais em triplicata, totalizando em 11 ensaios para a borra de café como adsorvente e o efluente sintético sendo o adsorvato. Cada fator tem pontos de máximos (+1), mínimos (-1) e o ponto central (0). Os níveis com os valores reais das variáveis analisadas no planejamento fatorial para a borra de café encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores usados no planejamento experimental fatorial.

Parâmetros	(-1)	Ponto Central (0)	(+1)
Massa do adsorvente g	0,10	0,15	0,20
Concentração dos metais (mg/L)	6,00	8,00	10,0
Tempo de contato (min)	30,00	45,00	60,00

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 3 apresenta-se as diferentes combinações possíveis dos seus parâmetros nos três pontos.

Tabela 3 - Matriz de planejamento fatorial 2³.

Quantidade de experimentos	Massa do adsorvente (g)	Conc. da solução de Cu(II) (mg/L)	Tempo de contato (min)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9 (PC)	0	0	0
10 (PC)	0	0	0
11 (PC)	0	0	0

Fonte: Autoria própria.

Com as combinações dos fatores (Tabela 3) foi realizado os ensaios de adsorção. Em um Erlenmeyer de 250 mL, contendo a massa de 0,10; 0,15 e 0,20 g do adsorvente adicionou-se 25 mL da solução que contém os íons de cobre com concentrações de 6, 8 e 10 mg/L e colocou-se em uma mesa agitadora com velocidade de 120 rpm durante um período de tempo pré-definido, após esse processo, utilizou-se uma centrífuga com velocidade de rotação de 2.500rpm durante 15 minutos para sedimentar todo o sólido suspenso na solução. Em seguida, realizou-se a complexação do metal na amostra para a leitura no espectrofotômetro.

A sequência de passos para o ensaio de adsorção pode ser observado na Figura 5, este foi repetido para os estudos da cinética e das isotermas, mas as condições que foram estabelecidas variou.

Figura 5 - Esquema de ensaio de adsorção.



Fonte: Autoria própria.

A leitura da absorbância das amostras foram em triplicata, da qual usou sua média juntamente com equação da curva de calibração para auxiliar na obtenção dos valores da quantidade adsorvida do metal (qt) Equação (8) e do seu percentual de remoção (%R) Equação (9).

$$qt = \frac{c_0 - c_e}{M} * V \quad (8)$$

$$(\%R) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} * 100 \quad (9)$$

Em que:

C₀ = Concentração inicial do metal (mg/L);

C_e = Concentração final do metal no equilíbrio (mg/L);

V = Volume da solução (L);

M = Massa do adsorvente (g);

A partir dos resultados encontrados de qt e %R, empregou-se o software Minitab versão 21.3 para identificar as inúmeras combinações de diferentes variáveis com o planejamento fatorial 2³, assim foi possível definir quais as melhores condições para a realização dos ensaios experimentais que apresentassem a maior taxa de remoção, com base nos resultados obtidos pelo Minitab efetuou-se o estudo cinético da adsorção.

4.4.2 Estudo cinético de adsorção para borra de Café

O ensaio de cinética de adsorção simulou a condição experimental que apresentou a melhor resposta encontrada no planejamento fatorial para se alcançar a maior eficiência do metal adsorvido por grama do adsorvente (qt), em que estabeleceu a variação do tempo de contato e com valores fixados para as outras variáveis encontradas.

No total foram 12 experimentos, onde em um erlenmeyer de 250 mL, contendo uma certa quantidade de massa de borra de café, adicionou-se 25 mL da solução sintética com concentração pré-definida em uma mesa agitadora com velocidade de 120 rpm e a cada 5 minutos uma amostra foi retirada até completar 60 minutos para a última amostra. Em seguida, realizou-se os mesmos procedimentos de complexação do metal na seção 4.3. Com o auxílio

do software Minitab, os resultados obtidos foram ajustados através regressão não linear para os modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

4.4.3 Estudo das isoterms de adsorção para Borra de Café

Para os ensaios de adsorção para o estudo das isoterms, utilizou-se as condições ideais encontradas a partir da modelagem cinética. As condições estabelecidas foram fixar a quantidade de massa do adsorvente e do tempo de contato e variar as concentrações da solução em 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L. Para saber se o processo de adsorção é favorável ou não.

Para o equilíbrio a quantidade de metal adsorvido (q_e) foi calculado usando a Equação (10) e com os dados encontrados aplicou a modelagem de Langmuir e Freundlich, através do programa Minitab.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} * V \quad (10)$$

C_0 = Concentração inicial do metal (mg/L);

C_e = Concentração final do metal no equilíbrio (mg/L);

M = Massa do adsorvente (g);

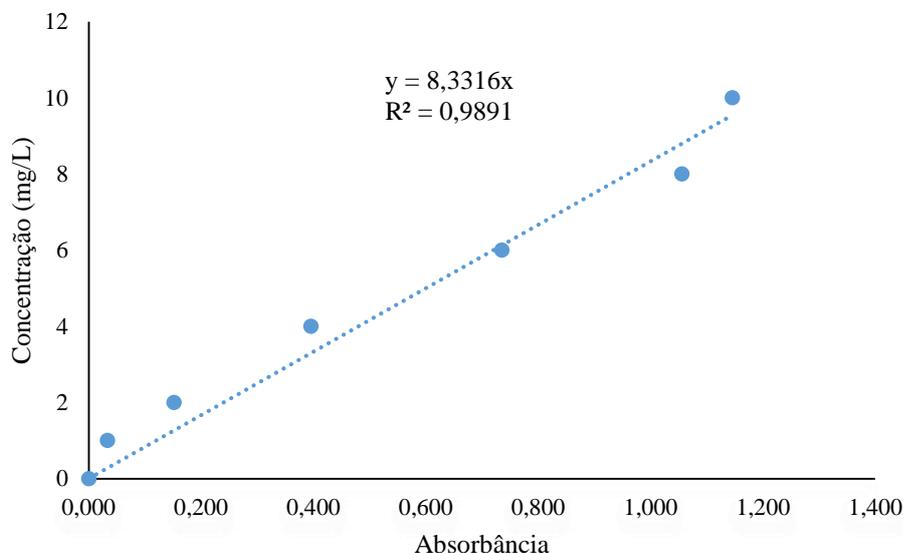
V = Volume da solução (L).

5 RESULTADOS

5.1 Curva de calibração

Com base na metodologia para a determinação da curva analítica do cobre (II), ela sendo obtida com o comprimento de onda de 510 nm e utilizando os valores das absorvâncias encontrados para as concentrações de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L. Por meio da curva de calibração, também foi possível encontrar a equação da reta (Figura 6). Como o $R^2 = 0,9891$ foi bem próximo de 1, indicando que a equação da reta encontrada pode ser utilizada para encontrar as concentrações remanescentes de íons de cobre nos ensaios de adsorção.

Figura 6 - Curva de calibração do cobre (II).



Fonte: Autoria própria.

5.2 Planejamento fatorial experimental

A partir do planejamento fatorial 2^3 mais o ponto central em triplicata estabelecido na metodologia, os ensaios da borra de café como adsorvente de íons de cobre na Tabela 4 apresenta-se resultados para a quantidade adsorvida (qt) e o percentual de remoção (%REM).

Tabela 4 - Valores do Planejamento fatorial 2³ com as variáveis respostas de qt e %REM

Quantidade de experimentos	Massa do adsorvente (g)	Conc. Inicial da solução (mg/L)	Tempo de contado (min)	Conc. Final da solução (mg/L)	qt (mg/g)	%REM
1	0,10	6,0	30	2,894	0,777	51,769
2	0,20	6,0	30	1,905	0,512	68,247
3	0,10	10,0	30	0,414	2,397	95,862
4	0,20	10,0	30	2,861	0,892	71,395
5	0,10	6,0	60	2,372	0,907	60,471
6	0,20	6,0	60	0,353	0,706	94,122
7	0,10	10,0	60	0,211	2,447	97,889
8	0,20	10,0	60	0,258	1,218	97,417
9 (PC)	0,15	8,0	45	2,942	0,843	63,219
10 (PC)	0,15	8,0	45	2,944	0,843	63,202
11 (PC)	0,15	8,0	45	2,941	0,843	63,237

Fonte: Autoria própria.

Os resultados foram bons, uma vez que nas mínimas condições (experimento 1), obteve-se um percentual de remoção superior a 50%. Para os casos em que a remoção foi acima de 90% foram justamente aqueles em que as concentrações finais estavam de acordo com o que é exigido na Resolução do CONAMA. E o maior percentual de remoção alcançado de 97,88% foi atingindo com a configuração de 0,10 g do adsorvente com 10 mg/L de concentração da solução que é o que se almeja no mundo de tratamento por adsorção, utilizar a menor quantidade de adsorvente para remover a maior quantidade possível de contaminante.

Nas Figuras 7 e 8 são apresentados os gráficos de Pareto, nos quais foram analisados a significância das interações das variáveis da massa do adsorvente, concentração e tempo de contato para a capacidade de adsorção. A linha pontilhada vermelha apresentar 95% nível de confiança, ou seja o que estiver a direita dela indica influência (positiva) significativa para o processo. Analisando o gráfico da Figura 7 percebe-se que de forma individual a massa, concentração e o tempo influenciaram significativamente para a quantidade adsorvida (qt), além da interação entre massa e concentração, contudo a combinação dos fatores massa mais tempo e concentração mais tempo por estarem a esquerda da linha vermelha não apresentam importância o aumento de qt.

As respostas obtidas no planejamento fatorial passaram pela análise de variância, também no minitab para definir a significância do modelo e seu ajuste para as variáveis respostas, nas Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados das análises para quantidade adsorvida (qt) e o percentual de remoção(%REM). Para a análise utilizou o teste P com $\alpha = 0,05$, em que caso o valor de $P \leq \alpha$ é significativamente importante e é considerado no processo, caso o valor de $P \geq \alpha$ não é significativamente importante, sendo desconsiderado no processo.

Para a análise de variância qt (Tabela 5) é possível observar o efeito significativamente importante para a massa ($P = 0$), Conc. ($P = 0$), Tempo ($P = 0,01$) e a interação entre massa x tempo ($P = 0$), já as interações massa x tempo ($P = 0,069$) e Conc. X tempo ($P = 0,702$) por terem apresentado valor de P acima de 0,05 foram consideradas não significativas, ou seja a combinação das condições estabelecidas não foi suficientes para influenciar no aumento da quantidade adsorvida (qt). O modelo para qt obtido a partir das variáveis independentes: massa, concentração e tempo de contato é expresso pela Equação (11).

$$qt \text{ (mg/g)} = 1,2319 - 0,3999 * \text{Massa(g)} + 0,5066 * \text{Conc. (mg/L)} + 0,0876 * \text{Tempo (min)} - 0,2835 * \text{Massa(g)} * \text{Concentração (mg/L)} \quad (11)$$

Tabela 5 - Análise de Variância para a variável resposta qt.

Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Massa (g)	1	1,2796	1,2796	0
Conc. (mg/L)	1	2,0529	2,0529	0
Tempo (min)	1	0,0614	0,0614	0,01
Interações de 2 fatores	3	0,6575	0,2192	0,001
Massa (g)*Conc. (mg/L)	1	0,6429	0,6429	0
Massa (g)*Tempo (min)	1	0,0143	0,0143	0,069
Conc. (mg/L)*Tempo (min)	1	0,0003	0,0003	0,702
Curvatura	1	0,3301	0,3301	0,001
Erro	3	0,0056	0,0019	-

Fonte: Autoria própria.

Na análise de variância para o percentual de remoção (%REM) visto na Tabela 6, apenas a interação Conc. X Tempo (P = 0,196) foi não significativa pelo teste P, ou seja a interação entre esses dois fatores não influencia para o aumento do %REM. O modelo da análise de variância para %REM é expresso na Equação (12). Esta análise da variância também pode ser observada nos gráficos de Pareto.

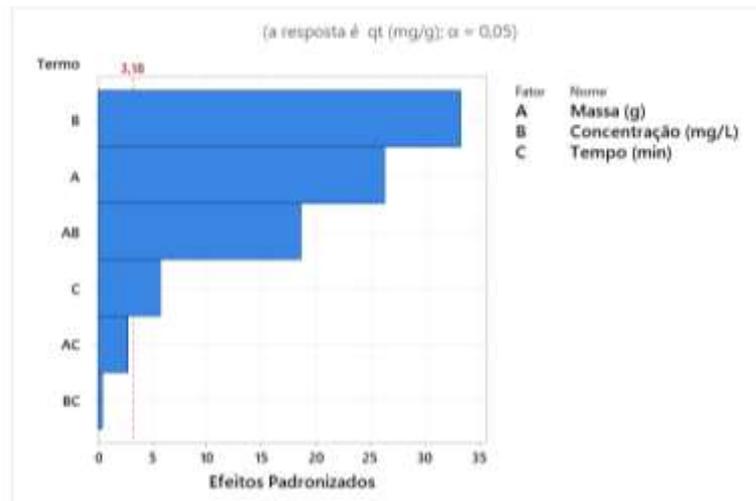
$$\begin{aligned} \%REM = & 79,647 + 3,149 * \text{Massa (g)} + 10,994 * \text{Concentração (mg/L)} + \\ & 7,828 * \text{Tempo (min)} - 9,383 * \text{Massa (g)} * \text{Concentração (mg/L)} \\ & + 5,146 * \text{Massa (g)} * \text{Tempo (min)} \end{aligned} \quad (12)$$

Tabela 6 - Análise de Variância para a variável resposta %REM.

Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Massa (g)	1	79,31	79,31	0,008
Conc.(mg/L)	1	966,99	966,99	0
Tempo (min)	1	490,25	490,25	0,001
Interações de 2 fatores	3	921,56	307,19	0,001
Massa (g)*Conc. (mg/L)	1	704,40	704,40	0
Massa (g)*Tempo (min)	1	211,84	211,84	0,002
Conc. (mg/L)*Tempo (min)	1	5,32	5,32	0,196
Curvatura	1	588,77	588,77	0
Erro	3	5,82	1,94	-

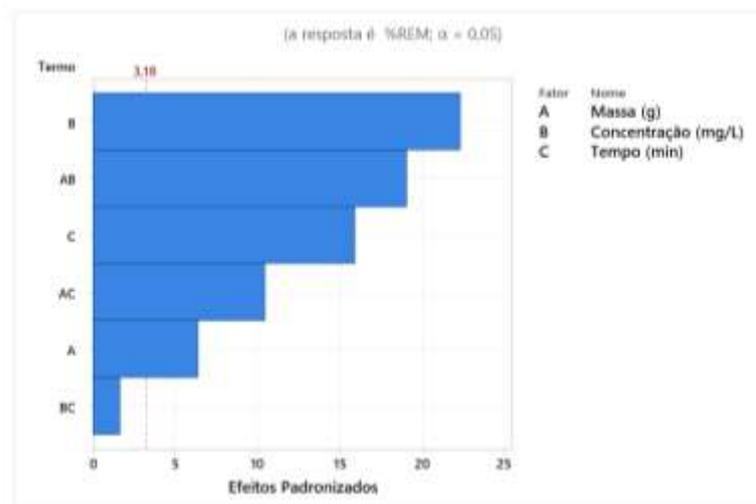
Fonte: Autoria própria.

Figura 7 - Gráfico de Pareto para variável resposta qt.



Fonte: Autoria própria.

Figura 8 - Gráfico de Pareto para variável resposta %REM.

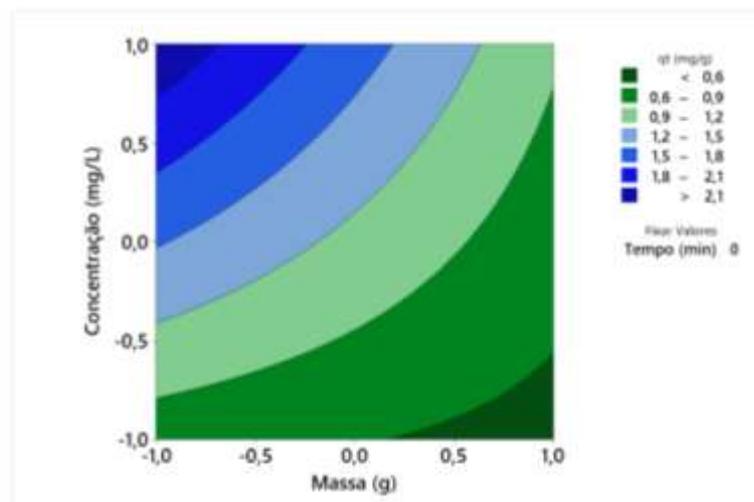


Fonte: Autoria própria.

Para o gráfico de Pareto da Figura 8 somente a interação de concentração com o tempo não se mostrou estatisticamente significativa para o aumento do percentual de remoção (%REM). O software Minitab – Versão 21.3 possibilitou a criação de um modelo empírico que analisou as relações das diferentes variáveis. Para o modelo de qt com $R^2 = 0,9987$ conseguiu explicar 99,87 % da interação dos fatores estudados de qt e para %REM 99,81% do comportamento pode ser explicado.

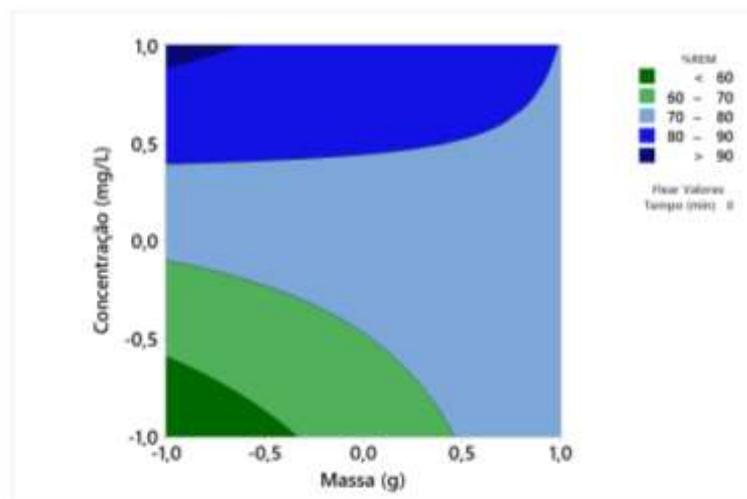
De acordo com os resultados dos gráfico de Pareto (Figuras 7 e 8) e com o auxílio dos gráficos das Figuras 9 e 10 de contorno das variáveis gerados pelo Minitab, estabeleceu-se as condições a serem adotadas para o planejamento cinético experimental de adsorção. Observando as Figuras 9 e 10 os dois gráficos obtiveram a mesma resposta de que para se alcançar a maior eficiência no processo de quantidade adsorvida e de percentual removido, deve-se utilizar o menor valor da massa de borra do café com a concentração mais elevada.

Figura 9 - Gráfico de contorno para variável qt.



Fonte: Autoria própria.

Figura 10 - Gráfico de contorno da variável %REM.



Fonte: Autoria própria.

5.4 Modelagem cinética de adsorção

Para os ensaios do estudo cinético foram escolhidas as condições que apresentaram a melhor resposta encontrada no planejamento experimental fatorial para alcançar a maior eficiência de metal adsorvido (qt). Diante disso, as condições estabelecidas (Tabela 7) para o ensaio cinético foram com os valores fixos de massa com 0,10g e concentração da solução de 10 mg/L, variando apenas o tempo de contato.

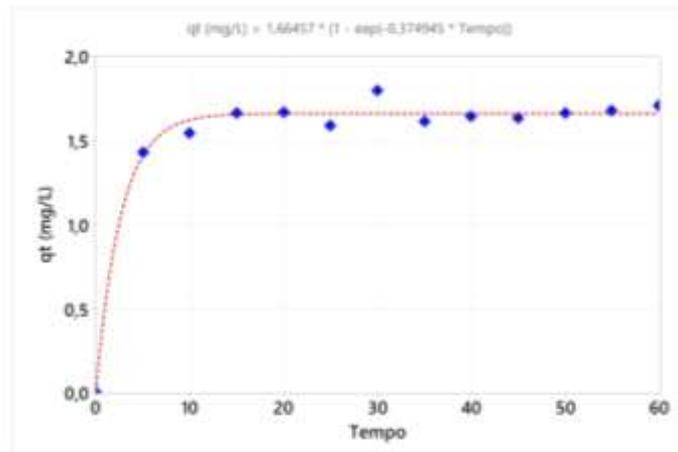
Tabela 7 - Condições de ensaio cinético de adsorção para íons de cobre.

Tempo de contado (min)	Conc. Inicial da solução (mg/L)	Conc. Final da solução (mg/L)	qt (mg/L)
0	10,0	0	0
5	10,0	4,269	1,433
10	10,0	3,816	1,546
15	10,0	3,324	1,669
20	10,0	3,308	1,673
25	10,0	3,633	1,592
30	10,0	2,799	1,800
35	10,0	3,533	1,617
40	10,0	3,408	1,648
45	10,0	3,458	1,636
50	10,0	3,333	1,667
55	10,0	3,266	1,684
60	10,0	3,158	1,711

Fonte: Autoria própria.

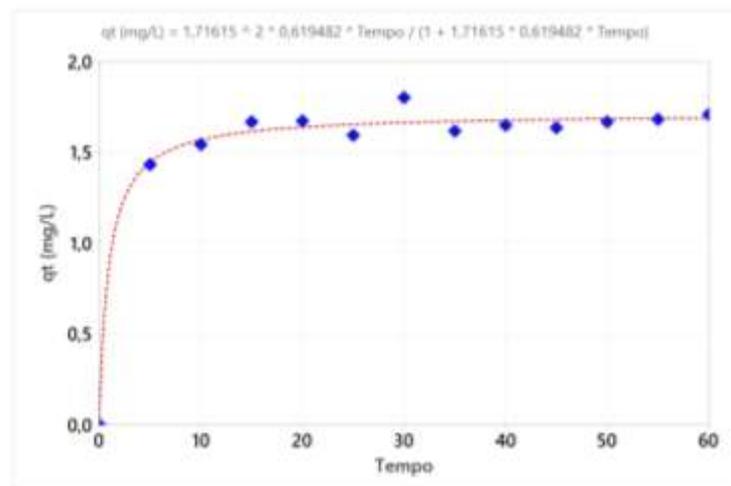
Com os novos valores de qt, desenvolveu-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira (Figura 11) e pseudo-segunda ordem (Figura 12), através da regressão não linear que segundo Kanjjumbaa et al. (2019) são os modelos mais precisos para prever a cinética de adsorção.

Figura 11 - Modelo Cinético pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Modelo Cinéticos pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autoria própria.

O programa Minitab realizou a análise estatística da médio quadrática dos erros (MSE) nos modelos, que é obtido pela razão entre o somatório quadrático do erro final (SQE) e seu grau de liberdade (GLE). Os valores dos parâmetros podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise estatística para os modelos cinéticos.

Modelo	q_{exp} (mg/g)	k (min^{-1})	SQE	GLE	MSE
Pseudo 1° ordem	1,665	0,375	0,03641	11	0,00331
Pseudo 2° ordem	1,716	0,619	0,03353	11	0,00304

Fonte: Autoria própria.

Os dois modelos apresentaram ajustes excelentes, considerando a análise do MSE o modelo pseudo-segunda ordem é o mais adequado para representação dos dados por apresentar o menor valor de erro, porque na literatura o modelo com o menor valor de MSE indica o melhor ajuste a curva (MAXWELL, 2012), e também por atingir o equilíbrio mais rápido devido ao valor da sua constante de velocidade (k) é superior a encontrada no modelo de pseudo-primeira ordem.

Como o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem é um indicativo que ocorreu uma quimissorção no processo. Baseando-se no Figura 12 o processo de adsorção aproximou-se do equilíbrio a partir de 60 minutos e em razão disso para os estudos de equilíbrio adotou-se o tempo de 90 min.

5.5 Modelagem das isotermas

Os dados obtidos nos ensaios (Tabela 9) foram ajustados através da regressão não linear para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 9 - Condições de ensaio para as isotermas

Conc. Inicial (mg/L)	Tempo de contato (min)	Conc. Final (mg/L)	qt (mg/L)	RL
1	90	0,680	0,080	0,806
2	90	0,867	0,283	0,676
4	90	1,105	0,724	0,510
6	90	2,191	0,952	0,410
8	90	3,533	1,117	0,342
10	90	4,955	1,261	0,294

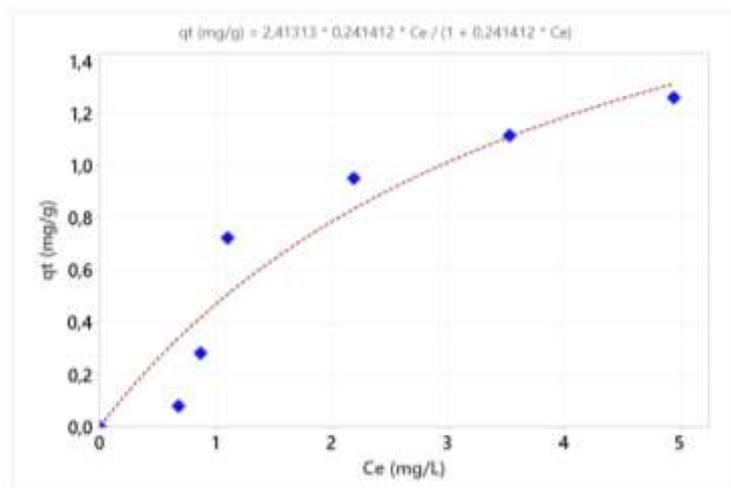
Fonte: Autoria própria.

De acordo com as Figuras 13 e 14 os dois modelos apresentaram comportamento favorável, ou seja o processo de adsorção é eficaz. Conforme a análise estatística da média dos erros (Tabela 10) o modelo de isotermas de Langmuir é o que melhor se adequa no processo de adsorção por apresentar o menor erro, esse fato também pode ser confirmado pelo cálculo do fator de separação de Langmuir (RL) na qual a adsorção é considerada favorável se $0 < RL < 1$, na Tabela 9 é possível observar que os valores RL permaneceram dentro dessa faixa, isto é os

íons de cobre (adsorvato) preferem a fase sólida à líquida mantendo-se aderido as partículas da borra de café. E o processo de adsorção forma monocamada, esse sendo um indicativo que ocorreu quimissorção.

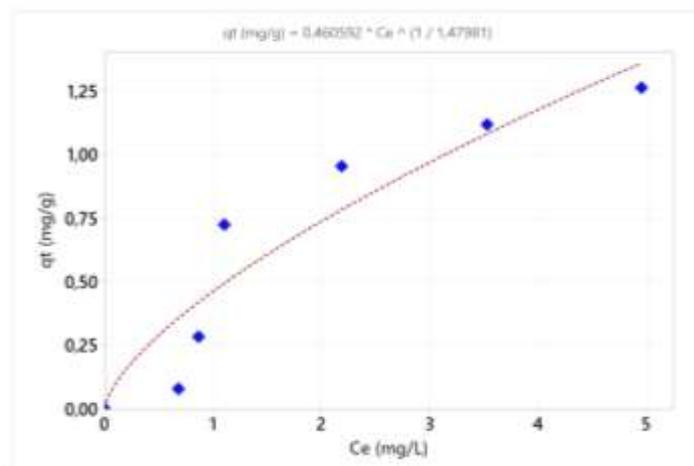
A partir da análise estatística de Freundlich os íons de cobre apresentam boa afinidade com a superfície da borra de café, por conta que o parâmetro 'n' encontrado ser superior a 1.

Figura 13 - Modelo da isoterma de Langmuir.



Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Modelo da isoterma de Freundlich.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Análise estatística para os modelos de isoterma.

Isotermas de Langmuir				
qm (mg/g)	kL (L/mg)	SQE	GLE	MSE
2,413	0,24	0,14880	5	0,029725

Isoterma de Freundlich				
kF (mg/g)/(mg/L)	n	SQE	GLE	MSE
0,25	1,47981	0,18660	4	0,046649

Fonte: Autoria própria.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ensaios de adsorção realizados a partir da borra de café para tratamento de efluentes sintéticos contendo íons de cobre apresentaram excelentes resultados, a partir das melhores condições estabelecidas no planejamento fatorial experimental que foram definidas para a massa com 0,10 g e a concentração do efluente de 10 mg/L. Esse ajuste conseguiu remover 97,88% do metal restando apenas na concentração final 0,211mg/L em um tempo de contato de 60 minutos, consequentemente estando de acordo com os padrões de lançamento da Resolução nº 430 de 2011 do CONAMA que para o cobre a concentração máxima de lançamento é de 1,0 mg/L.

Para os estudos cinéticos aplicando a regressão não linear o modelo pseudo-primeira e pseudo-segunda alcançaram bons ajustes, mas considerando o que apresentou a menor média dos erros, ou seja o que representou melhor os dados obtidos foi o de pseudo-segunda ordem em que a partir de 60 minutos alcançou o equilíbrio.

Na modelagem de isotermas o modelo de Langmuir se adequou melhor aos dados experimentais, além de que o processo de adsorção foi considerado favorável devido ao fator de separação de Langmuir (RL) encontrados permaneceram na faixa $0 < RL < 1$. O processo de interação entre os íons de cobre e a borra de café mostrou-se boa afinidade.

É importante salientar que o trabalho foi desenvolvido para remoção do cobre em um efluente sintético e sabendo que o efluente industrial real é constituído de diferentes tipos de metais, não é possível afirmar se a borra de café apresentaria o mesmo comportamento que do efluente sintético, sendo interessante em pesquisas futuras analisar a interação da borra com o efluente real e constatar se de fato pode ser comercializada para esse fim.

REFERÊNCIA

- ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999.
- AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of chemistry**, v. 2017, 2017.
- BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, v. 6, n. 1, p. 01-15, 2017.
- BERNARDO, Jose F, Aluminum Toxicity: Practice Essentials, Pathophysiology, Etiology, Medscape.com, disponível em: <<https://emedicine.medscape.com/article/165315-overview#showall>>. acesso em: 12 jun. 2022.
- BRIFFA, Jessica; SINAGRA, Emmanuel; BLUNDELL, Renald. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04691, 2020.
- BURAKOV, Alexander E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 148, p. 702-712, 2018.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. 2011, Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluente, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2018/01/RESOLU%C3%87%C3%83O-No-430-DE-13-DE-MAIO-DE-2011.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2022.
- DA SILVA, Jéssika Lorena Bandeira Cruz et al. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **REVISTA SAÚDE & CIÊNCIA**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.
- DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.
- DOS SANTOS, B.A. Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- EL-SAYED, Hanan EM; EL-SAYED, Mayyada MH. Assessment of food processing and pharmaceutical industrial wastes as potential biosorbents: a review. **BioMed research international**, v. 2014, 2014. Disponível em:<<https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/146769/>>. Acesso em: 17 ago. 2022.
- FARNANE, M. et al. Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. **Ecological Engineering**, v. 101, p. 9-20, 2017.
- FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385-470, 1906.

GANDHI, Giordano; SURERUS, Victor. **Efluentes Industriais - Estudo de Tratabilidade**. Rio de Janeiro: Publit, 2019, 196 p. 978-85-7773-861-8.

GAUTAM, Pavan Kumar et al. Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies. **Nova Sci Publishers**, v. 60, p. 101-130, 2016.

GENÊSIS 4:22 - ACF - Almeida Corrigida Fiel - Bíblia Online, Bibliaonline.com.br, disponível em: <<https://www.bibliaonline.com.br/acf/gn/4/22>>. acesso em: 17 ago. 2022.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HU, Bifeng et al. Modelling bioaccumulation of heavy metals in soil-crop ecosystems and identifying its controlling factors using machine learning. **Environmental Pollution**, v. 262, p. 114308, 2020.

ICA/Procobre, Internation Copper Association. Guia de aplicação para cabos elétricos com condutores em cobre: Energias Renováveis. Volume V. 2017. Disponível em:<<http://abcobre.org.br/guia-de-aplicacao-para-cabos-eletricos-com-condutores-em-cobre-energias-renovaveis-volume-v/>>. Acesso em: 17 ago. 2022.

KAJJUMBAA, George William et al. Insights into nonlinear adsorption kinetics and isotherms of vanadium using magnetised coal-polyaniline. **Desalination and Water Treatment**, v. 172, p. 158-166, 2019.

KANETO, Gabriela. Confirmado na SIC: **Brasil torna-se o maior consumidor de café mundial!**. Espresso. Disponível em: < <https://revistaespresso.com.br/2019/11/26/confirmado-na-sic-brasil-torna-se-o-maior-consumidor-de-cafe-mundial/>>. Acesso em: 29 de nov. 2022.

KASPER, Natan. Respostas histopatológicas e genotóxicas em peixes de água doce expostos a ambientes antropizados. 2019.

LAGERGREN, Stan. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, Irving. THE DISSOCIATION OF HYDROGEN INTO ATOMS. III. THE MECHANISM OF THE REACTION. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

LEE, L. Y. et al. Utilisation of Cymbopogon citratus (lemon grass) as biosorbent for the sequestration of nickel ions from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamics and mechanism studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1764-1772, 2014.

MAXWELL. 5 Resultados e discussão. 2012. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12114/12114_6.PDF>. Acesso em: 11 de nov. 2022.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. McGraw Hill Brasil, 2015.

MONTONE, Rosalinda. Bioacumulação e biomagnificação. IOUSP. 2015. Disponível em:< <https://www.io.usp.br/index.php/oceanos/textos/antartida/31-portugues/publicacoes>>. Acesso em: 17 ago. 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, Breno Aragão dos. Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos. 2020.

SHOKR, Elsayed AM et al. Chronic renal failure associated with heavy metal contamination of drinking water in Hail, KSA. **Merit Research Journal of Medicine and Medical Sciences**, v. 5, n. 1, p. 6-13, 2016.

TCHOUNWOU, Paul B. et al. Heavy metal toxicity and the environment. **Molecular, clinical and environmental toxicology**, p. 133-164, 2012.

TORRES-CABAN, Roberto; VEGA-OLIVENCIA, Carmen A.; MINA-CAMILDE, Nairmen. Adsorption of Ni²⁺ and Cd²⁺ from water by calcium alginate/spent coffee grounds composite beads. **Applied Sciences**, v. 9, n. 21, p. 4531, 2019.