



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
QUÍMICA INDUSTRIAL**

**ABORDAGEM TEÓRICA SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO
COM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO ADSORVENTES**

ADERBAL DE LIMA SILVA SOBRINHO

Campina Grande – PB

2016

ADERBAL DE LIMA SILVA SOBRINHO

**ABORDAGEM TEÓRICA SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO
COM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO ADSORVENTES**

*Trabalho de Conclusão de
Curso (TCC) apresentado
como exigência para obtenção
do Título de bacharel em
Química Industrial pela
Universidade Estadual da
Paraíba – UEPB.*

ORIENTADOR: Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz

Campina Grande – PB

2016

É expressamente proibida 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 da dissertação.

S586a Silva Sobrinho, Aderbal de Lima.
Abordagem teórica sobre o processo de adsorção com
resíduos agroindustriais como adsorventes [manuscrito] / Aderbal
de Lima Silva Sobrinho. - 2016.
69 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química
Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências
e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz, Departamento
de Química Industrial".

1. Adsorção. 2. Resíduos agroindustriais. 3. Bioadsorção.
I. Título.

21. ed. CDD 628.3

ADERBAL DE LIMA SILVA SOBRINHO

**ABORDAGEM TEÓRICA SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO
COM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO ADSORVENTES**

Trabalho de Conclusão de
Curso (TCC) apresentado
como exigência para obtenção
do Título de bacharel em
Química Industrial pela
Universidade Estadual da
Paraíba – UEPB.

APROVADO EM: 19 / 12 / 2016

Márcia Ramos Luiz

Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz

(Orientador – DESA/UEPB)

Vera

Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes

(Examinador – DESA/UEPB)

Lígia

Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima

(Examinadora – DESA/UEPB)

CAMPINA GRANDE – PB

2016

DEDICATÓRIA

A minha família, pois com eles aprendi que jamais deveria desistir de qualquer sonho, para alcançar qualquer desafio. E a DEUS, pela sabedoria, pois ele está acima de tudo. **DEDICO.**

AGRADECIMENTOS

Primeiro, gostaria de agradecer a Deus pela sabedoria que me é dada diariamente, pois através desta sigo pleno e focado na realização daquilo que foi traçado para o meu caminho.

A minha mãe, Adezilda de Lima Silva, que sempre acreditou e apoiou minhas decisões me dando forças para realizar meus sonhos.

Aos meus irmãos que sempre acreditaram e apostaram no meu sucesso, sendo assim essa vitória também é de vocês.

A todos os meus familiares que torceram e batalharam junto a mim nessa jornada.

Aos meus tão especiais amigos, eu amo vocês!

Aos professores do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, pois muitos de vocês fizeram com que essa caminhada fosse cumprida com louvor.

A professora Dra. Márcia Ramos Luiz por me orientar e me auxiliar na execução deste trabalho e também pela oportunidade concedida.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte de minha formação, o meu muito obrigado.

“No meio da dificuldade, encontra-se a oportunidade.”

ALBERT EINSTEIN

RESUMO

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da indústria química, sendo aplicada em processos de purificação e separação de substâncias desejáveis e indesejáveis, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos. Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. O aumento desenfreado da geração de resíduos agroindustriais têm preocupado os grandes órgãos de proteção ao meio ambiente. A adsorção se torna uma alternativa para a reutilização destes materiais. Podem ser feitos tratamentos de efluentes industriais pela bioadsorção, de forma mais limpa e economicamente viável. Este trabalho aborda estudos sobre o processo de adsorção e a aplicação de alguns resíduos descartados pelas indústrias sem nenhum tratamento ou perspectiva de reutilização tendo como objetivo a formatação de material bibliográfico auxiliar a pesquisa relacionada ao tema Adsorção e sua aplicação utilizando resíduos industriais e agrícolas.

Palavras-chave: adsorção. resíduos agroindustriais. bioadsorção.

ABSTRACT

In the last decades, with the advancement of research and knowledge, adsorption began to be used as an important unit operation within the chemical industry, being applied in processes of purification and separation of desirable and undesirable substances, presenting itself as an important alternative And economically viable in many cases. Adsorption is the term used to describe the phenomenon in which molecules that are present in a fluid, liquid or gas, are concentrated spontaneously on a solid surface. The unbridled increase in the generation of agro-industrial waste has worried the great bodies of protection to the environment. The adsorption becomes an alternative for the reuse of these materials. Industrial effluent treatments can be made by biosorption, in a cleaner and economically viable way. This work deals with studies on the adsorption process and the application of some waste discarded by the industries without any treatment or perspective of reuse aiming the formatting of bibliographic material to assist the research related to the theme Adsorption and its application using industrial and agricultural residues.

Keywords: adsorption. agroindustrial waste. bioadsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Classificação de resíduos sólidos.....	15
FIGURA 1 - Processo sequencial da adsorção.....	28
FIGURA 3 - Classificação das isotermas de adsorção.....	32
FIGURA 4 - Diagrama esquemático de um processo de biossorção.....	38
FIGURA 13 - Composição química do bagaço de cerveja.....	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
3.1	Panorama ambiental atual.....	133
3.2	Resíduos e suas classificações.....	144
3.3	Produção agrícola.....	177
3.4	Gestão ambiental.....	18
3.5	Aproveitamento de resíduos agroindustriais.....	19
3.6	Sistema de gestão ambiental.....	20
3.7	Adsorção.....	211
3.7.1	<i>Tipos de interações adsorbato/adsorvente.....</i>	<i>23</i>
3.7.2	<i>Fatores que interferem no processo de adsorção.....</i>	<i>25</i>
3.7.3	<i>Cinética de adsorção.....</i>	<i>27</i>
3.7.4	<i>Modelos Matemáticos de Avaliação da Cinética de adsorção.....</i>	<i>28</i>
3.7.5	<i>Isotermas de adsorção.....</i>	<i>300</i>
3.7.6	<i>Modelos Matemáticos de Avaliação da Isoterma de adsorção.....</i>	<i>33</i>
3.7.8	<i>Biossorção.....</i>	<i>366</i>
3.7.9	<i>Adsorventes.....</i>	<i>38</i>
4	ESTADO DA ARTE.....	455
5	ESTUDO DE CASO.....	55
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
	REFERENCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

A população mundial em 2015 está na casa de 7,3 bilhões de pessoas e vai alcançar a marca de 8,5 bilhões até 2030 e de 9,7 bilhões em 2050. Com esse ritmo, o planeta deve chegar a 2100 com 11,2 bilhões de seres humanos, um crescimento de 53% em relação ao presente (ONU, 2015).

Com o crescimento populacional, promove-se o aumento da poluição do meio ambiente que envolve a contaminação da água, do solo e do ar, pelas atividades humanas consequentes do desenvolvimento do setor industrial e crescimento das cidades.

Produzidos em todos os estágios das atividades humanas, os resíduos, em termos tanto de composição como de volume, variam em função das práticas de consumo e dos métodos de produção. Os resíduos perigosos, produzidos pela indústria, são particularmente preocupantes, pois quando incorretamente gerenciados, tornam-se uma grave ameaça ao meio ambiente (LIMA e MOTA, 2003).

O destino final impróprio, o uso incorreto e o lançamento acidental de compostos orgânicos e inorgânicos no ambiente têm resultado na poluição de solos, águas superficiais, subterrâneas e ambientes marinhos. Devido ao efeito potencialmente perigoso que estes compostos têm para a saúde, muita pesquisa tem sido feita nos últimos anos no sentido de desenvolver e implementar tecnologias de despoluição. Muitas das tecnologias tradicionais utilizadas na remediação de locais contaminados envolvem o uso de processos físico-químicos que se limitam a concentrar o poluente ou transferi-lo de um ambiente para o outro (LIMA e MOTA, 2003).

Segundo Silveira (2010), nos últimos tempos, as empresas passaram a dar uma maior importância às consequências de seus processos produtivos, ou seja, à garantia de que seus efluentes líquidos, seus resíduos sólidos e emissões atmosféricas não prejudiquem a qualidade dos ecossistemas ao seu redor. Com isso, grandes investimentos tiveram que ser feitos, transformando uma necessidade, que antes era classificada como um transtorno, em uma possibilidade de retorno financeiro, melhorando a imagem da empresa perante a sociedade.

Borges (2013) cita algumas alternativas de processos de tratamento de efluentes industriais: coagulação e precipitação química; adsorção; remoção dos sólidos grosseiros em suspensão; remoção do odor e controle de doenças; tratamento primário (decantação, flotação, geralmente bolhas de ar ou compostos químicos, digestão e secagem do lodo e sistemas compactos); tratamento secundário (filtração biológica, processo de lodos ativados, decantação intermediária, lagoas de estabilização); tratamento terciário (lagoas de maturação, cloração para desinfecção, ozonização para desinfecção, remoção de nutrientes, remoção de complexos orgânicos, eletrodialise, osmose reversa, troca iônica e remoção de nutrientes); tratamento do lodo; lagoas de estabilização e lagoas anaeróbias.

O reaproveitamento da biomassa remanescente dos processos empregados na agroindústria, além de evitar a acumulação dos resíduos, contribuindo para o controle da poluição e proporcionando melhores condições de saúde pública, descontaminação de ambientes aquáticos, pode também servir para a agregação de energia limpa e para recuperação de elementos valiosos presentes nos resíduos, contribuindo para a fertilização do solo e melhoria da produção de alimentos. É nesse contexto que se busca desenvolver alternativas de reaproveitamento dos resíduos agroindustriais, objetivando, minimizar os impactos ambientais decorrentes destas atividades (SCHNEIDER, 2011).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Realizar um levantamento da literatura no que diz respeito à Adsorção e sua aplicação usando resíduos agroindustriais e culturais.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Realizar uma pesquisa bibliográfica sobre fundamentos (cinética e equilíbrio) e processo de adsorção.
- Relacionar alguns modelos matemáticos utilizados para representar os processos de adsorção.
- Listar Adsorventes e bioadsorventes agroindustriais
- Apresentar um estudo de caso, no qual foi usado o processo de adsorção com biomassas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PANORAMA ATUAL AMBIENTAL ATUAL

Hoje em dia vive-se numa era tecnológica onde as indústrias provocam efeitos da poluição desencadeada pelo desenvolvimento insustentável e crescimento populacional, seja por mau uso dos recursos naturais ou pela poluição propriamente dita. Um grande aliado do meio ambiente é o desenvolvimento sustentável, preocupa-se em desenvolver-se sem esquecer das gerações futuras, com isso as pessoas e organizações estão adotando essa ideia que preserva o seu próprio futuro (LIMA, 2015).

O mesmo autor afirma que a saúde humana e a vida em um futuro próximo no planeta, está ameaçada por grandes alterações na estrutura e função dos sistemas naturais da Terra. Verifica-se que ocorre uma agravante exploração insustentável de recursos naturais, correndo o risco de não garantir uma natureza regular e efetiva à vida no médio e longo prazo. Estas tendências são de grande impacto e tem ocorrido, sobretudo, pelo paradigma estabelecido no capitalismo dominante, coma cristalização de um padrão de consumo, e de utilização de recursos naturais, altamente predatórios, com o agravante de uma população em crescimento, que deve atingir os 8,3 bilhões de habitantes em 2030, sendo no Brasil, 223 milhões de habitantes.

Algumas mudanças no sistema climático mundial fizeram com que o ano de 2015 fosse o ano mais quente da história. Sob a efetividade da emissão dos gases de efeito estufa, as altas temperaturas na atmosfera, nos oceanos e na terra, a alteração no nível do mar, a redução na extensão do gelo marinho, entre outros fenômenos, já são considerados por muitos cientistas como irreversíveis (ANOA, 2015).

Karl Polanyi (1944) apud Lima (2015), nos ensinou que “permitir que o mecanismo de mercado seja o único dirigente do destino dos seres humanos e do seu ambiente natural resultaria no desmoronamento da sociedade”. Atualmente na situação de crise mundial em que se vive, todos são responsáveis pelo futuro da vida na Terra, principalmente aos países ricos, desenvolvidos, suas corporações e organizações pois são justamente estes os

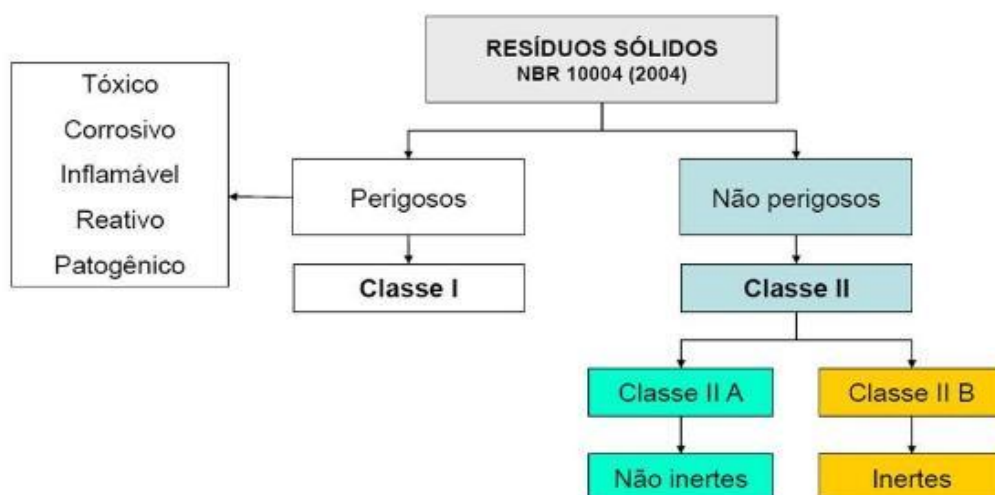
maiores predadores dos ecossistemas globais, e os que tem de fato, as condições, o capital e as tecnologias para enfrentar essa situação.

Um dos principais agravantes ameaçadores à vida na Terra, é a disposição de resíduos no meio ambiente. São emissões de matéria e energia na atmosfera, nas águas, no solo e no mar. Todo descarte ou emissão de resíduos no meio ambiente deve ter seu devido tratamento e ser feita uma análise para verificar se o tratado está de acordo com as normas da legislação brasileira para emissão no meio ambiente, o que não é feito por grande parte das indústrias (RAMOS, 2015).

3.2 Resíduos e suas classificações

Segundo a NBR 10004/2001, resíduo sólido é definido como resíduos no estado sólido e semi-sólido resultante de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição lodos provenientes dos sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isto soluções técnicas e economicamente viáveis em face da melhor tecnologia disponível. De acordo com a Figura 1, os resíduos se classificam como:

FUGURA 1 – Classificação de resíduos sólidos.



FONTE: NBR 10004 (2004).

De acordo com essa resolução, os resíduos são classificados como:

- Resíduos Classe I – Perigosos: são aqueles que apresentam periculosidade ou características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Exemplo: tintas, solventes, lâmpadas fluorescentes e pilhas.
- Resíduos classe II – Não perigosos: estes resíduos podem ser divididos em duas outras categorias:
 - Resíduos classe II A – Não inertes: são aqueles resíduos que não são enquadrados nem como resíduos perigosos (Classe I) e nem como resíduos inertes (Classe II B), podendo apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Exemplo: matérias orgânicas, papéis e lodos.
 - Resíduos classe II B – Inertes: são resíduos que se amostrados de forma representativa através da NBR 10007/2004 (Amostragem de resíduos sólidos) e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, de acordo com a NBR 10006 (Estabelece o procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se o aspecto cor, turbidez, dureza e sabor. Exemplo: entulhos, materiais de construção e tijolos.
- Outro tipo de classificação de resíduos é de acordo com a fonte geradora segundo a normativa nº 12, de 16 de julho de 2013 / NBR 10004.
 - As principais fontes de resíduos sólidos são: domiciliar, comercial, público, industrial, agropecuário, de atividades de mineração, entulhos, de serviços de saúde, resíduos radioativos e estações de tratamento de efluentes (lodos).
 - Resíduos domiciliares: 0,5 e 1 kg por hab/dia.
 - Resíduos orgânicos: cerca de 50% a 60%, incluindo-se os considerados não recicláveis.
 - Papéis e papelões, principalmente onde há atividade de escritórios, seguidos por plásticos, metais, vidros e outros materiais diversos.

- Resíduos comerciais possuem composição de acordo com o tipo de comércio gerador.
- Resíduo público é o gerado por serviços da própria prefeitura, tal como poda de árvores, varrição de ruas e feiras livres.
- Resíduo industrial pode ser de diversos tipos, de acordo com a atividade da indústria, sendo a fonte mais comum os resíduos perigosos.
- Atividade agropecuária é uma das maiores geradoras de resíduos, mas felizmente, esta conta com a reutilização ou reciclagem quase total dos resíduos, não causando danos consideráveis ao meio ambiente ou à saúde humana. O maior problema da atividade agrária na atualidade é o uso de agrotóxicos, mesmo com os programas de reciclagem de suas embalagens.
- Atividade de mineração, junto com o garimpo, é uma grande geradora de resíduos, principalmente os resultantes do desmatamento.
- Resíduos da construção civil, mais conhecidos como entulhos, são materiais normalmente inertes, mas que ocupam volume ao serem descartados e podem causar aspecto visual desagradável. Sua reciclagem é simples, feita com sucesso por algumas prefeituras como Belo Horizonte e Ribeirão Preto e também por alguns recicladores particulares.
- Pneus e similares, resíduos dos serviços de saúde, de portos, aeroportos e terminais rodoferroviários internacionais, resíduos provenientes de estações de tratamento de efluentes (ETEs, óleos lubrificantes usados, pilhas e baterias eletrônicas, entre outros tipos de resíduos, são abrangidos por legislação específica.

O gerenciamento dos resíduos inclui as etapas de segregação, coleta, armazenagem, transporte e destinação final dos resíduos gerados. Segundo a norma ABNT NBR 10.004/2004, a segregação dos resíduos na fonte geradora e a identificação da sua origem são partes integrantes dos laudos de classificação, onde a descrição de matérias primas, de insumos e do processo no qual o resíduo foi gerado devem ser explicitados. A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

Segundo a norma, a classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

Para se realizar a correta armazenagem dos resíduos deve-se observar as normas da CONAMA e ABNT. Os locais precisam ser devidamente identificados e caracterizados. O período máximo de armazenamento de cada resíduo tem que ser verificado, bem como a capacidade de armazenamento.

A responsabilidade pelo transporte de resíduos sólidos é do gerador que poderá ser feito pela própria instituição ou por terceiros.

A destinação final deverá ser feita conforme Resolução da CONAMA nº 313/02 – 2002. É importante se apresentem informações como: Identificação do resíduo; quantidade destinada; indicação da destinação realizada. Esses dados são fundamentais para o monitoramento das atividades realizadas.

3.3 PRODUÇÃO AGRÍCOLA

Segundo a Secretaria de Relações Internacionais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (SRI/MAPA), as atividades agrícolas são responsáveis por 5% do PIB nacional, portanto é uma das principais responsáveis pelos valores da balança comercial do país. O desenvolvimento das atividades agrícolas garante transformações técnicas como a mecanização da produção e a modernização das atividades no setor agroindustrial. As atividades do campo se tornaram economicamente subordinadas à cidade, por conta do avanço das indústrias, da aceleração do processo de urbanização e do crescimento do setor terciário, tornando-as dependente das técnicas e produções industriais, como máquinas, equipamentos e defensivos agrícolas (MAPA, 2015).

No Brasil, a agricultura de destaca nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Santa Catarina, Paraná, Rio Grande do Sul, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, pela formação de complexos agrícolas, onde os principais produtos são a Soja e a Cana-de-açúcar (PENA, 2015).

Na região Nordeste, por sua vez, encontra-se uma relativa pluralidade. Na Zona da Mata, mais úmida, predomina o cultivo das *plantations*, presente

desde tempos coloniais, com destaque novamente para a cana, voltado atualmente para a produção de álcool e também de açúcar. Nas áreas semi-áridas, ressalta-se a presença da agricultura familiar e também de algumas zonas com uma produção mais mecanizada. O principal cultivo é o de frutas, como melão, uva, manga e abacaxi, além disso, a agricultura de subsistência também possui um importante papel (MAPA, 2015).

3.4 GESTÃO AMBIENTAL

A crescente preocupação com o meio ambiente vem mobilizando vários segmentos do mercado sejam órgãos governamentais e particulares que estão se preparando para aplicar uma política ambiental que diminua os impactos negativos à natureza.

Segundo Pawlowsky (2000), os órgãos fiscalizadores têm se mobilizado realizando constantes revisões em resoluções ligadas a resíduos, seja a resolução da ANVISA ou a resolução da CONAMA que classificam e propõem tratamentos, forma de manipulação e descarte dos resíduos. Além de criar potenciais problemas ambientais, os resíduos representam perdas de matérias-primas e energia, exigindo investimentos significativos em tratamentos para controlar a poluição. Muitos dos tratamentos não eliminam realmente os resíduos gerados, apenas os transferem para outro meio que não os esperava.

Laufenberg (2003) afirmam que os resíduos podem conter muitas substâncias de alto valor e se for empregada uma tecnologia adequada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários. Numerosas substâncias relacionadas ao processo de produção de alimentos são adequadas para separação e reciclagem.

O mesmo autor, diz que é necessário um inventário completo, baseado numa visão holística da indústria de alimentos contendo dados sobre ocorrência, quantidade e utilização dos resíduos. Para se utilizar como transformação de resíduos em alto produtivo pode-se pensar em:

- 1) Transformar os resíduos em ingredientes para a indústria de sucos e panificação;

- 2) Bioconversão destes resíduos por fermentação em estado sólido, sendo que, neste caso, os resíduos podem ser usados como substratos para a produção de aroma de frutas;
- 3) Uso dos resíduos como bioadsorvente em tratamento de resíduos.

3.5 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A preocupação com o meio ambiente leva à viabilização de projetos que levam à sustentabilidade do sistema de produção industrial. A indústria de alimentos produz uma série de resíduos com alto valor de reutilização. Inúmeros estudos utilizando resíduos industriais do processamento de alimentos têm sido realizados com objetivo de aproveitamento destes. Com isso, minimiza-se o impacto ambiental destes tipos de indústrias na região onde estão situadas e ainda agrega-se valor aos produtos do mercado (RAO, 2015).

A forma inadequada de descarte de resíduos em lixões ou a céu aberto sem qualquer cuidado ou técnica de tratamento diariamente, causa a contaminação dos solos e dos corpos hídricos (superficiais e subterrâneos), gerando grandes impactos econômicos, sociais e ambientais. Diante dessa realidade, processos alternativos de tratamento dos corpos hídricos tem surgido (LIMA, 2015).

Alguns resíduos de alimentos se tornaram um problema ambiental em alguns lugares específicos como em áreas rurais, grandes centros e praias, pelo alto volume de lixo descartado. O coco, por exemplo, tem de 80 à 85% do seu peso bruto destinado ao descarte de lixo. Já a banana, a cada tonelada, 440 kg de cascas são descartadas como resíduo (SOUZA, 2015).

3.6 SISTEMA DE GESTÃO AMBIENTAL

Segundo Barbieri (2004), um Sistema de Gestão Ambiental (SGA) requer a formulação de diretrizes, definição de objetivos, coordenação de atividades e avaliação de resultados, além do envolvimento dos diversos setores e colaboradores dentro da organização para o sucesso integrado do sistema. Os planos de gerenciamento de resíduos sólidos devem observar o conteúdo mínimo e a ordem de prioridade definidos em lei: não geração,

redução, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação final. Da mesma forma, tem que observar as resoluções pertinentes como Conama e Anvisa, entre outras, bem como as normas da ABNT.

A normatização brasileira praticamente é uma transcrição, com adaptações, da legislação americana promulgada no início da década de 80. As Normas da ABNT, NBR 10004 a 10007 e atual ISO 14001 que trata dos critérios classificatórios de Resíduos, faz-se necessário promover alterações.

A Norma ISO 14001 consiste de cinco elementos estruturais e sucessivos relacionados entre si, sendo assim descritos:

- Política ambiental – responsabilidade ambiental da organização.
- Planejamento – inventário da situação ambiental.
- Implementação e operação – estruturas apropriadas de pessoal, de organização e de processo para que os objetivos possam ser alcançados.
- Verificação e ação corretiva – realização de auditorias ambientais.
- Avaliação pela alta administração – verificação e avaliação periódica para garantir adequação e eficácia; círculo de Deming - “plan – do – check – act” (planejar – executar – avaliar – melhorar).

No Brasil, o sistema de certificação ambiental mais utilizado é o conjunto de normas ISO 14000, que orientam as empresa para a busca contínua e crescente da qualidade. A NBR ISO 14001 Sistemas da gestão ambiental foi adotada em 2004 pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (BRASIL – ABNT, 2004) e desenvolvida com base na ISO 9001 (Sistemas da gestão da qualidade), e passou por revisão e atualização em 2015 (ISO 14001).

De acordo com Matthews (2003) o uso do método PDCA segue os seguintes processos: i) planejar: políticas, impactos e metas ambientais; ii) executar: atividades ambientais e documentação ambiental; iii) verificar: auditorias ambientais e avaliação de desempenho ambiental e iv) agir: treinamento e comunicação ambiental.

Dentre os benefícios da adoção da certificação ISO 14001 pelas empresas, Zeng *et al.*, (2005) lista vantagens em alguns aspectos como: operações internas, gestão corporativa, *marketing*, relação com fornecedores e produção mais limpa, citando o aumento da consciência ambiental, a sistematização e padronização da gestão ambiental, economia de recursos e

redução do desperdício, estímulo do reconhecimento social da empresa, melhoria da imagem da organização, confiança dos consumidores, ampliação da participação no mercado, controle mais rigoroso sobre os fornecedores, aumento da consciência ambiental dos fornecedores e melhoria significativa no quesito produção mais limpa.

3.7 ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno que ocorre em uma superfície, no qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é denominado de adsorbato, e o material, sobre o qual o soluto é depositado, é chamado de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Segundo Geada (2006) a adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorbatos e a fase sólida que retém o adsorbato é chamada de adsorvente. Já o processo de remoção das moléculas a partir da superfície do adsorvente é chamado dessorção (GEADA, 2006).

Quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas acima da superfície sólida (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) em que existe interação de atração entre a molécula adsorvida e a que está no meio fluido. O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, ou pH, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (CLARK, 2010).

Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas, tais quais ligações de hidrogênio, ligações covalentes, interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals e ligações eletrostáticas (CAMARGO, 2005).

O tempo que a molécula do adsorbato fica ligada a superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula se segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Essas forças são diferenciadas pela energia de adsorção envolvida, na qual uma molécula específica será adsorvida em relação a outras do sistema. Por isso, a adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (ALVES, 2005).

A relação entre o adsorvivo que está na fase fluida e o que já está adsorvido depende do equilíbrio do processo de adsorção, o qual é governado pelos princípios da termodinâmica. As isotermas, que são diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida (o mesmo que no caso de processos de adsorção em solução), em uma temperatura específica mostram tal equilíbrio. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo do sistema adsorvivo/adsorvente que é importante na estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para um dado processo e conseqüentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorvivo (RUTHVEN, 1984).

O equilíbrio durante o processo de adsorção é atingido quando o número de moléculas que chegam à superfície do adsorvente em um fluido é igual ao número de moléculas que a deixam. As moléculas adsorvidas trocam energia com a estrutura atômica da superfície o suficiente para que elas atinjam um equilíbrio com a superfície atômica. Para deixar a superfície, as moléculas adsorvidas têm que tomar energia térmica na superfície, tal que a energia correspondente para as suas vibrações seja maior que o valor limite da energia de ligação (CHEREMISINOFF, 1993).

3.7.1 Tipos de interações adsorbato/adsorvente:

A adsorção pode ser física ou química. Na maioria dos processos de separação por adsorção ocorre adsorção física (RUTHVEN, 1984).

Em termos simples, a adsorção é fisissorção e quimissorção. Existem situações em que os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (LEAL, 2003).

A fisissorção é um processo que pode ser caracterizado pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para entalpias de condensação ou evaporação dos gases na ordem de 0,5 a 5 kcal.mol⁻¹. Essa energia é insuficiente para o rompimento das ligações e as moléculas mantêm, assim, sua identidade. A fisissorção ocorre a temperaturas baixas e, devido à baixa energia de interação com a superfície, atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível (ATKINS e PAULA, 2008).

A quimissorção, ao contrário, é irreversível e envolve interações fortes (ligações químicas). As entalpias de quimissorção são da ordem de -10 a -100 kcal.mol⁻¹, portanto, da mesma ordem de grandeza que as envolvidas em ligações químicas. No processo de quimissorção, especialmente em baixas temperaturas, longos períodos são necessários até que o equilíbrio seja atingido. Há dois tipos de quimissorção: a ativada e a não ativada. No primeiro tipo, a taxa de adsorção varia com a temperatura, com uma energia de ativação própria e ela segue a equação de Arrhenius. Já a não ativada acontece rapidamente, o que indica uma energia de ativação praticamente nula (SCHMAL, 2010).

A adsorção física envolve forças intermoleculares fracas, que inclui as forças de Van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo. As forças de Van der Waals sempre estão presentes, enquanto que as interações eletrostáticas são significativas somente no caso de adsorventes como as zeólitas, que possuem uma estrutura iônica. Na adsorção química há a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido (RUTHVEN, 1984).

A interação adsorbato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido, devido à dispersão de seus sítios ativos e da adsorvidade (NUNES, 2009). Já na adsorção química ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorbato do adsorvente (SCHNEIDER, 2011).

De acordo com Porpino (2000), na adsorção química a energia de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas. Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada).

Para Ruthven (1984), as seguintes características diferenciam a adsorção física da adsorção química: calor de adsorção, especificidade, multi ou monocamada, dissociável ou não, significância em certas temperaturas, ativada ou não ativada, velocidade de adsorção, transferência de elétrons, entre outras diferenças onde existem muitos casos intermediários, não sendo sempre possível categorizar um sistema particular quanto ao tipo de adsorção.

O mesmo autor afirma que a seletividade é uma característica importante do processo de adsorção. É uma propriedade que determina se o composto de interesse será adsorvido em maior ou menor quantidade. Tanto diferenças na cinética da adsorção quanto no equilíbrio podem determinar a seletividade. Todavia, na maioria dos processos adsorptivos a seletividade é dependente do equilíbrio.

3.7.2 Fatores que interferem no processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (COONEY, 1999).

Conforme Fernandes (2013), o processo de adsorção depende de vários fatores, tais como: natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho e distribuição do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorbato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade do meio fluido e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente.

A estrutura molecular ou a natureza do solvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta seu grau de adsorção. Além desses fatores, as moléculas com menores diâmetros moleculares têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a quantidade adsorvida é maior (VAGHETTI, 2009).

Para Rocha *et al.* (2012) a adsorção depende, principalmente das propriedades do adsorbato e da estrutura química da superfície do adsorvente. Para qualquer processo, os principais parâmetros a serem considerados são concentração da solução, temperatura, pH, tempo de contato e velocidade de agitação. Dessa forma, faz-se necessário investigar as relações entre a eficiência de adsorção e os parâmetros que a afetam.

Uma consequência importante do estudo da adsorção é a medida e a concepção de área superficial interna de um sólido poroso, que muitas vezes, é difícil de dimensionar. Um dos fatores que podem interferir na medida da área superficial é a escolha do adsorbato. Se porventura o tamanho da molécula de adsorbato usada for grande, logicamente os espaços menores serão excluídos do processo, o que leva a um decréscimo no valor medido da adsorção (SCHETTINO JR, 2004).

3.7.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e do sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do

adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (FERNANDES, 2013).

Segundo Clark (2010), a sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos começa pelo transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido, seguida pelo movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos. Após, estas moléculas do fluido tendem a migrar para os poros e a interagir com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação, significando que o aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorbato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa depende da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOARES, 1998).

A cinética de adsorção seria inicialmente mais rápida, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente. A medida que a adsorção vai ficando mais lenta o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, transporte este que é facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorbato no adsorvente a etapa determinante da velocidade de sorção. Se o adsorvente possuir baixa microporosidade, torna-se inacessível às moléculas de soluto, ocorrendo assim uma adsorção mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

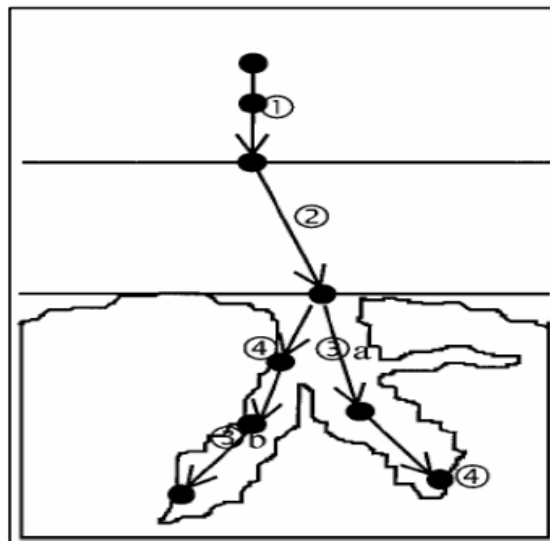
Para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção podem ser utilizados vários modelos cinéticos, tais como: Reação química, controle da difusão e transferência de massa (ONAL, 2006).

Estas são as etapas na qual ocorre a adsorção, que são representadas na Figura 2.

1. **Transporte no seio da solução:** envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorbato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.

2. **Transporte por difusão através da camada limite:** corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
3. **Transporte através dos poros:** envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).
4. **Adsorção:** ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

Figura 2 - Processo sequencial da adsorção.



Fonte: (BAUP, 2000).

A dessorção ocorre no sentido inverso da sequência.

3.7.4 Modelos Matemáticos de Avaliação da Cinética de adsorção

▪ Modelo de pseudoprimeira ordem

A equação cinética de *Lagergren* foi a primeira a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido. Para distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução, o modelo de

primeira ordem de Lagergren (Equação 1) é denominado de pseudoprimeira ordem (HO e MCKAY, 2004).

$$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - (K_1/2,303) t \quad (1)$$

Onde: Q_{eq} (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorbato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001). A aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log (Q_{eq} - Q_t)$ em função de t (HO e MCKAY, 2004).

▪ **Modelo de pseudossegunda ordem**

O modelo cinético de pseudossegunda ordem (Equação 2) assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato (HO e MCKAY, 2004).

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_{eq}^2 + 1/Q_{eq} \quad (2)$$

Onde: K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem. Ao contrário do modelo de pseudoprimeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção. A maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudossegunda ordem.

(AKSU, 2001).

▪ **Modelo de Elovich**

O modelo cinético de *Elovich* (Equação 3) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e desenvolvido para descrever a quimissorção

de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG, 2003).

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (3)$$

onde: A e B são constantes, sendo A correspondente a velocidade de quimissorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e B indica o número de sítios adequados para a adsorção, o que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção (g mg^{-1})

▪ **Modelo de difusão intrapartícula**

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 4), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (4)$$

onde: K_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g MG}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C_i sugere a espessura do efeito da camada limite (mg g^{-1}).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção, então um gráfico de Q_{eq} em função de $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de K_{id} por meio da inclinação da reta (ÖZCAN, 2004).

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (SUN, 2005).

3.7.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a purificação requerida pode ser obtida. Elas expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do biossorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (VOLESKY, 2003).

Podem ser obtidas de diferentes formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (BARROS, 2001).

Segundo Gonçalves Jr (2010), as isotermas são influenciadas pelos trocadores de íons, que são substâncias sólidas com carga elétrica em sua estrutura que são compensadas por íons de carga contrária adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis.

São expressas através de curvas extremamente úteis, mostrando uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornecendo informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (CASTILLHA, 2004).

O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do sorvente e obter a sua caracterização. Encontra-se na literatura relatos de vários modelos de isotermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa (PINO, 2005). Estas são as que apresentam ser mais favoráveis, pois revelam que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (FÁVERE, 2004).

Volesky (2003) afirma que as isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorbato na solução.

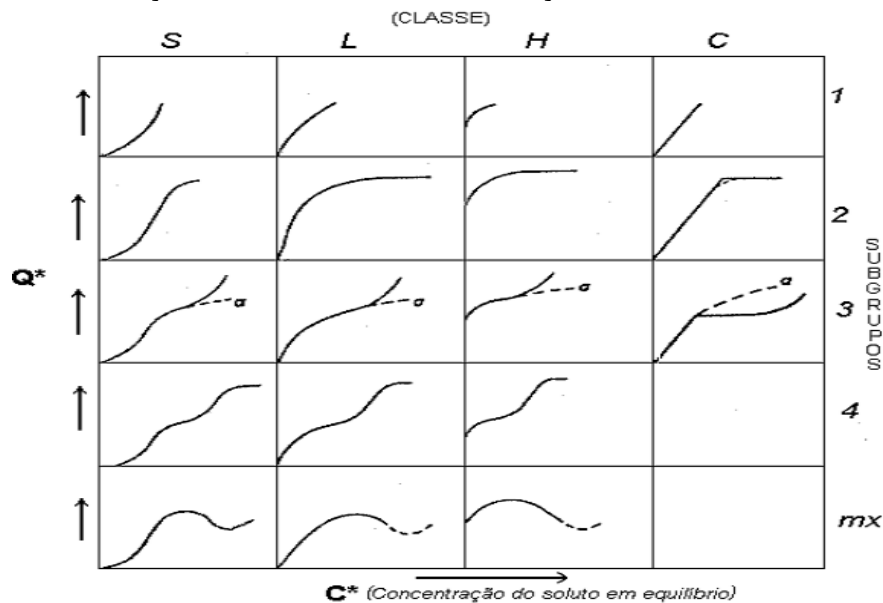
Segundo Ruthven (1984), O modelo teórico de isoterma mais simples para a adsorção em monocamada é a isoterma de Langmuir (LANGMUIR,

1918). Tal modelo foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção. Esse modelo leva em consideração os seguintes pontos:

- As moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos.
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula.
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes.
- Não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Giles *et al.*, (1960) elaboraram uma classificação mais detalhada em que as isotermas são divididas em quatro grupos ou classes (S, L, H e C) possuindo subdivisões em cada um, como é representado na Figura 3.

FIGURA 3 - Classificação das isotermas de adsorção



FONTE: Giles *et al.*; (1960). Apud COELHO *et al.*; (2014)

Para este autor, as isotermas do tipo S, ou *sigmoidal*, apresentam uma curvatura voltada para cima. Elas aparecem quando a molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as interações adsorbato-adsorvente mais fraca que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente.

As isotermas do tipo L, ou de *Langmuir*, tendem inicialmente curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Elas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do

solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas (GILES *et al.*, 1960).

A isoterma de Langmuir tem tido vasta aplicação, sobre todo os estudos de cinética heterogênea. Contudo, apresenta algumas anomalias que é necessário considerar. A isoterma falha na região de saturação onde os efeitos da interação molecular tornam-se mais fortes. Entretanto, até a baixas concentrações de adsorbato, nem todos os sistemas corroboram com o modelo de Langmuir. Desvios podem ocorrer devido à heterogeneidade dos sítios ou interação entre as moléculas adsorvidas (RUTHVEN, 1984).

Ele afirma que no grupo H ou *high affinity*, a parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sólido.

As isotermas representadas por curvas do tipo C ou *Constant partition* (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante (TARLEY, 2013).

As relações de equilíbrio são apresentadas por modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida no equilíbrio com o meio circundante. Segundo o mesmo autor, os modelos mais conhecidos e utilizados particularmente para a biossorção em fase líquida são os modelos de monocamadas de Langmuir, multicamadas de Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

3.7.6 Modelos Matemáticos de Avaliação da Isoterma de adsorção

- **Modelo de Langmuir**

Langmuir desenvolveu um modelo matemático simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. Este é o modelo mais conhecido e aplicado, sendo amplamente utilizado para descrever

o comportamento do adsorbato no equilíbrio para os mais diversos sistemas (AMUDA *et. al.*, 2007).

Segundo o mesmo autor, o modelo pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química. Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção, ou seja, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície.

Para Kanitz, (2007) o modelo está baseado teoricamente em três hipóteses:

- A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada.
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é homogênea.
- A capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

O modelo matemático de Langmuir ou também chamada de termodinâmica estatística, calcula as constantes de **qm** e **b** de Langmuir, onde **qm** está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo sendo expressa em massa (mg) do adsorbato por massa (g) de adsorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; e **b** é a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorbato relacionada com a energia livre de adsorção (MEZZARI, 2002).

O modelo de Langmuir pode ser expresso através da Equação (5):

$$Q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (5)$$

Onde: q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}); q_m é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente; C é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg L^{-1}); b é uma constante que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, sendo que valores elevados do

parâmetro b indicam afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente (SODRÉ, 2001).

De acordo com o mesmo autor este modelo considera que o adsorvente possui número limitado de posições na superfície. As moléculas podem ser adsorvidas até o ponto em que todos os sítios superficiais sejam ocupados, sendo que adsorção somente ocorrerá em sítios livres e quando o equilíbrio é atingido não ocorrem mais interações entre as moléculas adsorvidas, nem entre elas e o meio. Pode-se obter uma isoterma de equilíbrio de Langmuir tanto na forma normal quanto em formas linearizadas. As isotermas linearizadas podem ser obtidas pelas Equações (6) e (7).

$$1/Q_e = 1/C_m + 1/KI C_m C_e \quad (6)$$

$$C_{eq}/q_{eq} = 1/q_{mb} + C_{eq}/q_m \quad (7)$$

Onde: C_e e C_{eq} representam a concentração no equilíbrio e Q_e ou q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir KI ou b e C_m refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir C_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e KI ou b com as forças de interação adsorvente-adsorbato.

▪ Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas (KALAVATHY *et al.*, 2005).

O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, com diferentes energias adsorptivas. Teoricamente é possível interpretar a isoterma em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica

bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada (TAVARES, 2003).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich (Equação 8), são constantes que dependem de diversos fatores experimentais, tais como: temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “k” é indicativa da extensão da adsorção e a constante “n” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente “n” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

A linearização da Equação (8) fornece a expressão abaixo (Equação 9):

$$\log q_{eq} = \log K_f + (1/n) \log C_{eq} \quad (9)$$

onde: C_{eq} ou C_e é concentração no equilíbrio e q_{eq} ou o Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; K_f e n são os dois parâmetros de Freundlich.

Para Ortiz (2000), o modelo de Freundlich é um dos primeiros modelos propostos que equacionam a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e ainda permanece na solução (concentração no equilíbrio).

▪ Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 10) é mais amplo que o modelo de Langmuir, porém não assume uma superfície homogênea ou uma constante de potencial de adsorção (NJOKU *et al.*, 2011).

Este modelo é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) Equação 10 (FAROOQ *et al.*, 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \epsilon^2 \quad (10)$$

onde: Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d é a capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d é um coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ' ϵ ' é o Potencial de Polanyi (Equação 11).

$$\epsilon = RT \ln (1 + 1/C_{eq}) \quad (11)$$

Onde: R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_{eq} é concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}) (NJOKU *et al.*, 2011).

$$E = RT \ln (1 + 1 / C_{eq}) \quad (12)$$

3.7.8 Biossorção

A adsorção tem se mostrado como um processo eficiente na remoção de substâncias indesejadas em um meio. O material mais comumente utilizado em processos adsorptivos é o carvão ativado (DABROWSKI, 2000). No entanto, seu alto custo, muitas vezes faz com que este material seja inviável para uso prático, fazendo com que adsorventes de baixo custo ganhem cada vez mais atenção. A sorção de substâncias por resíduos agrícolas, material natural e subprodutos industriais apresenta como algumas das principais vantagens da biossorção: baixo custo, alta eficiência, minimização de produtos químicos e do lodo biológico (REDDY, 2010).

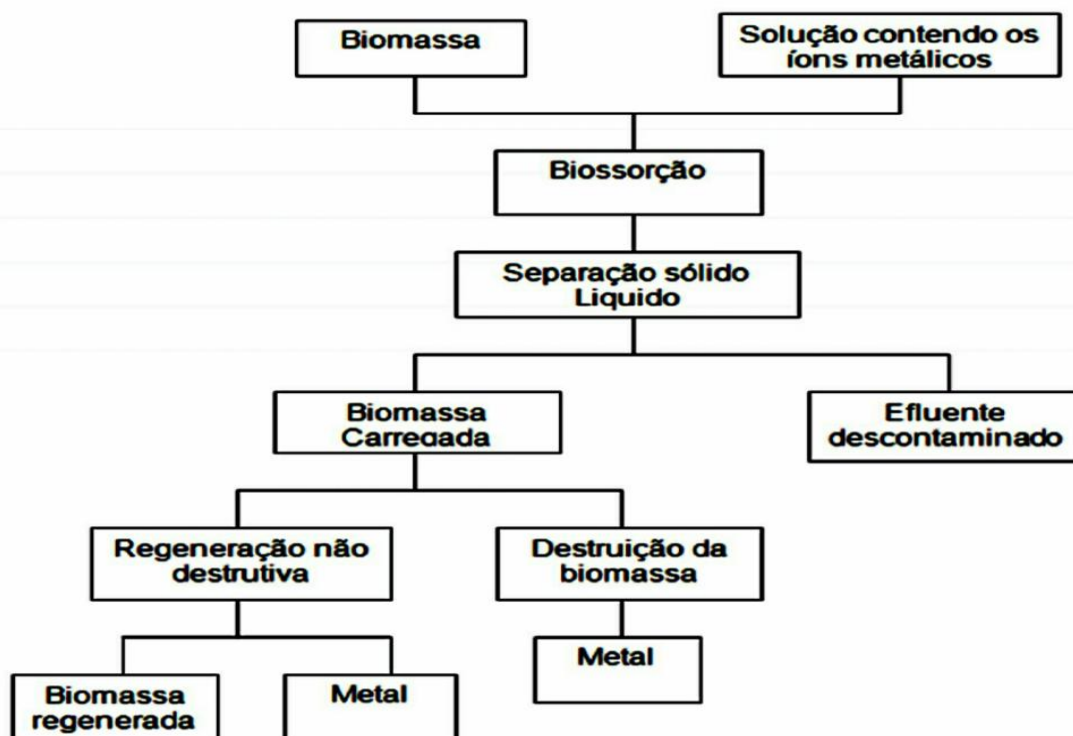
Os estudos envolvendo biomassas para remoção de metais pesados de soluções aquosas tiveram seu início na década de 80. As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para remoção de metais pesados, baseados na capacidade de

captação das biomassas e seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações (VIEIRA, 2010).

Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível e por isso se mostra adequado para a remoção de íons metálicos (VOLESKY, 2003).

Ocorre em diferentes etapas que são: a adsorção, a separação sólido-líquido e a possível regeneração da biomassa carregada com o metal (LUZ *et. al.*, 2002) como pode ser observado no diagrama apresentado na Figura 4.

FIGURA 4 - Diagrama esquemático de um processo de biossorção.



FONTE: (COELHO *et al.*, 2014).

A seletividade e a eficiência de algumas biomassas em concentrar e imobilizar alguns metais, mesmo na presença de altas concentrações de outros íons, depende de fatores como:

- Tipo de biomassa.
- A natureza do efluente.

- Tipo de preparação e tratamento da biomassa.
- Ambiente físico-químico do processo.
- Presença de outros íons na solução.

3.7.9 Adsorventes

Os adsorventes foram descobertos no século XVIII, quando se observaram gases sendo adsorvidos em carbono ativado e desde então o emprego da adsorção tem sido de fundamental importância industrial. A finalidade para uso industrial de adsorventes geralmente é para separar e/ou purificar uma determinada espécie química, mas também encontram aplicações em procedimentos de pré-concentração (ORTIZ, 2000).

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Para processos práticos de separação, com uma alta capacidade adsortiva, é necessário escolher um adsorvente que possua poros de diâmetro variando entre poucos Ângstrons a poucas dezenas de Ângstrons (RUTHVEN, 1984).

Para Schneider (2011), os adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Entre os quatro adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, devido às suas elevadas áreas superficiais.

Nos adsorventes microporosos tradicionais há uma distribuição do tamanho dos poros, sendo que a média do diâmetro dos microporos e distribuição dos valores dos diâmetros ao redor da média são controladas pelo processo de produção. Já nas zeólitas, o tamanho dos microporos é controlado pela estrutura do cristal e não há uma distribuição do tamanho dos poros. Isso resulta em diferenças significativas nas propriedades adsortivas das zeólitas em relação a outros adsorventes (RUTHVEN, 1984).

Segundo Rubio (2013), para aplicações tecnológicas é desejável que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a $1000\text{m}^2\text{ g}^{-1}$. Especificamente sobre o carvão ativado, este é um produto quimicamente inerte, usado para a remoção de impurezas presentes em efluentes líquidos. Pode ser empregado em pó ou granulado, conforme a conveniência do seu

uso. Geralmente as impurezas são encontradas em pequenas concentrações nas correntes líquidas, porém são responsáveis pelo odor, cor, gosto e outras substâncias indesejáveis destas.

Processos industriais aplicam a adsorção utilizando o adsorvente, composto de partículas sólidas, que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida (contaminada), contendo o adsorbato. Isso ocorre até que não haja mais transferência de massa entre as fases. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, o favorecimento de aumento da área superficial resulta, normalmente, em uma maior eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. No entanto, vale ressaltar que estudos recentes têm demonstrado que sólidos pouco porosos podem ser utilizados como adsorventes, caso haja afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorbato. Logo, a aplicação de um material de menor granulometria, pode favorecer o processo (NUNES, 2009).

Materiais alternativos, tais como: subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e a sua alta competitividade (VALDMAN, 2001).

Esses materiais possuem propriedades que retêm íons de soluções aquosas, sendo considerados ótimos promissores na remoção de metais provenientes de efluentes industriais. Em geral, para um adsorvente poder ser considerado como "de baixo custo", requer que seja abundante na natureza, ou é um subproduto ou um desperdício de uma indústria e que necessite de pouco processo para ser utilizado. Materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são algumas fontes de adsorventes de baixo custo. Geralmente, estes materiais são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades portanto, eles são baratos e têm pouco valor econômico (PITTMAN, 2007).

A procura por novos adsorventes é focada nos biomateriais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis. Diferentes tipos de biomassa, como subprodutos agrícolas e madeiras, algas, bactérias e fungos, também têm a capacidade de reter íons metálicos através de adsorção, levando vantagem sobre as resinas comerciais, por serem viáveis no ponto de vista técnico/econômico (VAUGHAN *et al.*, 2001).

Para o melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes foram divididos entre as seguintes categorias: biossorventes, adsorventes minerais e adsorventes celulósicos e húmicos (ARAÚJO, 2009).

Os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais, tais como: resíduos vegetais, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina.

A lignina possui a capacidade de remover íons de coprodutos agrícolas possuem lignina e celulose como principais constituintes, sendo que os grupos funcionais presentes nestas macromoléculas possuem a habilidade de adsorver íons metálicos através de troca iônica ou complexação (PAGNANELLI *et al.*, 2001).

Além de um acompanhamento da qualidade das águas, faz se necessário a busca de meios sustentáveis para a remediação desses compartimentos ambientais contaminados. Existem muitas alternativas que possibilitam a recuperação dos recursos naturais e uma opção para a remoção de contaminantes é o processo de adsorção especialmente quando se usam adsorventes naturais, tais como os co-produtos agroindustriais (COELHO *et al.*, 2014).

O mesmo autor afirma que vários resíduos marinhos e agroindustriais, dentre eles a casca de crustáceos como fonte de quitina e quitosana; bagaço de cana; resíduos de café; casca de amendoim; sabugo de milho; caule de girassol; folhas de milho; cascas de laranja e banana, lã, azeite, agulhas de pinho, cascas de amêndoas, folhas de cactos, carvão, estão sendo estudados como adsorventes naturais alternativos. Estes co-produtos podem ser uma excelente alternativa na utilização como adsorvente, já que tem baixo custo e são facilmente disponíveis.

Biossorventes

A busca de alternativas aos métodos convencionais que possuem baixo custo e alta eficiência impulsionou, nos últimos anos, a pesquisa sobre utilização de diferentes biossorventes em sistemas de adsorção (DEMIRBAS, 2008).

O termo biossorvente engloba toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Todos os biossorbentes são oriundos de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, microrganismos e animais. Quando ativas são utilizados como biossorbentes (microrganismos ou plantas que hiperacumulam metais tóxicos) os sistemas de remoção de íons metálicos se tornam mais complexos envolvendo rotas metabólicas de bioacumulação. Já a remoção de íons metálicos por massas inativas, como resíduos agrícolas é estabelecida por processos físicos e químicos ocorridos entre adsorvente e adsorbato (CHAN, 2006).

Os íons metálicos podem ser retidos na superfície dos biossorbentes por diversos tipos de processos, como quimissorção, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície e adsorção na superfície (BURTON, 2006).

Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um biossorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material. Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular do biomaterial que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais (DEMIRBAS, 2008).

O mesmo autor, afirma que essas macromoléculas possuem grupos funcionais químicos, como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres. Esses grupos tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo, assim a ligação entre o íon metálico e o biossorvente. A intensidade da capacidade de adsorção depende tanto das características químicas e físicas do adsorvente, como das propriedades do adsorbato. As substâncias interagem com o adsorvente de forma diferente dependendo das condições do meio a serem utilizadas e do biossorvente empregado.

Segundo Gadd (2009), dentre as vantagens apresentadas na utilização de biossorvente de baixo custo é possível destacar que:

- Possuem inexpressivo valor comercial decorrente do fato de serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis.

- Normalmente, o biossorvente a ser utilizado tem origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo e relevo), podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte.
- São de beneficiamento simples e robusto, sem que ocorra necessidade de emprego de insumos químicos de elevado custo durante a etapa de preparação dos mesmos.
- São oriundos de fontes renováveis, o que garante o reabastecimento dos mesmos.
- Podem ser reutilizados após os processos de dessorção (dependendo de sua estrutura, resistência química e ainda do tipo de interação com o adsorbato).
- O processo de dessorção torna possível a recuperação do metal adsorvido, por dessorção ou incineração do biossorvente (formação de óxidos).
- Ao contrário do que ocorre na maioria dos processos convencionais, o emprego de biossorventes apresenta alta eficiência para remediação de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos.

Para se preparar um biossorvente, deve-se realizar a execução de tratamentos físicos que apresentam baixo custo como: lavagem, secagem, trituração e peneiração. A sequência desses procedimentos produz um material granuloso que pode ser utilizado como adsorvente (BEOLCHINI, 2001).

Depois da etapa de preparo esse pode ser empregado como adsorvente de poluentes em sistemas de tratamento, para tanto, uma completa caracterização desse material deve ser feita, além da elucidação de parâmetros cinéticos e isotérmicos de adsorção. Dentre os vários parâmetros que definem se um biossorvente tem aplicabilidade ou não, está a capacidade de adsorção do mesmo.

Capacidade de adsorção

A capacidade de adsorção de um biossorvente é dada por q e representa a massa de adsorbato (em miligramas) retida pela massa de

biossorvente (em gramas), a expressão de q está definida na equação abaixo representada na equação (12):

$$q = (C_o - C_f)V / m \quad (12)$$

Onde: C_o e C_f representam as concentrações em (mg L^{-1}) de íons metálicos presentes no início e no final do experimento de adsorção respectivamente, V é o volume da solução a ser remediada (dado em litros) e m é a massa de biossorvente em gramas (VEGLIO, 2008).

Segundo Wase (2008), a capacidade de adsorção q é afetada por vários fatores como:

- Tempo de Contato: tempo no qual ocorre o contato entre o biossorvente e o adsorbato. O contato entre os mesmos é otimizado através da utilização de sistemas de agitação. A adsorção é máxima quando o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, momento no qual a concentração de adsorbato torna-se constante na solução.
- pH do meio: o pH do meio de adsorção tem sua importância fundamentada nas alterações proporcionadas tanto no biossorvente como no íon metálico. No biossorvente essa influência pode ativar ou desativar sítios ativos presentes, modificando a forma como esses se apresentam para o metal. No caso dos íons metálicos a elevação do pH pode gerar a formação de hidróxidos insolúveis do metal que não reagem com o biossorvente.
- Massa do biossorvente: a quantidade de massa de biossorvente utilizada influencia na quantidade de sítios ativos presentes, mas também proporciona outros fenômenos como associação entre partículas de adsorbente, reduzindo o número de pontos de adsorção.
- Concentração inicial de íons metálicos: esta variável é extremamente importante, pois a diferença dessa concentração em relação à concentração dos íons metálicos nas imediações da superfície do biossorvente gera força motriz de difusão que ajuda a conduzir os íons até os sítios de adsorção.

Um bom adsorbente é aquele que possui um grande número de sítios ativos disponíveis para interação com a espécie de interesse. Os sítios são pontos de adsorção constituídos por um ou mais grupos funcionais químicos distribuídos pela superfície do biossorvente. Alguns biossorventes podem ter as

suas superfícies modificadas quimicamente com o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos e por consequência aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos. As principais modificações incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxil e fosfatos, metilação de grupos aminos e hidrólises de grupos carboxilatos (DERMIBAS, 2008).

Na natureza existe um grande número de biossorventes que no seu estado *in natura* e empregados adequadamente fornecem valores de capacidade de adsorção semelhantes ou superiores aos apresentados por materiais quimicamente modificados (RODRIGUES, 2010).

4 Estado da arte

4.1 Biomassa Agroindustrial

4.1.1 Bagaço de Cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) apresenta-se como um resíduo agroindustrial do setor sucroalcooleiro. Sua destinação está relacionada com a queima e produção de energia nas destilarias, no entanto ainda existe um excedente que acarreta problemas de armazenamento (CARDONA *et al.*, 2014). Devido à abundância e de elevada disponibilidade, justifica-se a utilização deste material em diversas aplicações, dentre elas o uso como material adsorvente.

Devido à elevada umidade do bagaço de cana faz-se necessário reduzir a umidade por um processo de secagem para viabilizar seu emprego, bem como realizar o seu armazenamento. A redução da atividade de água, evita a proliferação de microrganismos que possam vir a degradar ou alterar as características do material (CASTELL-PALOU, 2011). Além disso, no caso do emprego como material adsorvente é fundamental a retirada da umidade, pois as moléculas de água ligada à superfície podem prejudicar o processo sortivo. Torna-se necessário, portanto, realizar-se o estudo do processo de secagem com o intuito de verificar se as condições de secagem do material influenciam na sua aplicação como adsorvente (SIMAL, 2011).

Scheufele *et al.* (2014) avaliou a cinética e equilíbrio do processo de secagem do bagaço com a finalidade de melhorar a sua eficiência num processo de remoção do corante têxtil. Os experimentos de cinética foram realizados em estufa com circulação de ar, em camada fina. O equilíbrio de sorção de umidade foi determinado pelo método estático, entre 35 a 65°C. Para todas as temperaturas avaliadas, o processo de secagem apresentou período de taxa de secagem decrescente, o qual foi melhor representado pelo modelo Dois Termos. Os valores de difusividade variaram entre $6,47 \cdot 10^{-9}$ e $3,97 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e a energia de ativação foi $30,20 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os dados de equilíbrio apresentaram dependência da temperatura, com isotermas no formato sigmoidal melhor representados pelo modelo de Oswin. Em todas as

temperaturas avaliadas, o processo de secagem apresentou cinética favorável, viabilizando sua utilização como adsorvente.

4.1.2 Resíduo da Noz Peçã

A noqueira-pecã (*Caryaillinoensis*) pertence à família *Junglandaceae*. É árvore de folhas caducas, que pode atingir grande porte, superando os 40 metros de altura, 40 metros de diâmetro de copa e 20 centímetros de circunferência de tronco. A longevidade pode superar os 200 anos, havendo quem diga que existem noqueiras nativas milenares (DIVINUT, 2010).

O aproveitamento do resíduo dessa espécie pode contribuir com a prática do manejo sustentável e aplicado nas técnicas de adsorção.

Moreira e Divinut (2010) estudaram que esta matéria prima que é um material de baixo custo, visto que a parte aproveitável do fruto representa algo em torno de 40 e 60 %, sendo assim, o restante não tem utilização economicamente viável. Através de experimentos realizados em escala laboratorial foi possível observar a real redução da concentração de Níquel quando em contato com esse biossorvente. Duas metodologias analíticas foram utilizadas para quantificar a concentração de metal na solução: num primeiro momento se utilizou volumetria de precipitação e posteriormente as amostras foram quantificadas através de espectroscopia de absorção atômica.

O estudo também foi realizado utilizando a casca moída da noqueira como carvão carbonizado, fazendo-se assim um comparativo entre e carvão ativado comercial *in natura* e carvão preparado em laboratório. Foram estabelecidas as condições otimizadas para que o material *in natura* pudesse apresentar uma melhor adsorção. Para a forma do carvão *in natura* foram obtidas isotermas de adsorção. Foram estimados os parâmetros relacionados ao maior poder de adsorção, onde se pode destacar o pH, a agitação, a concentração do metal e a quantidade de biomassa utilizada. O produto em questão se mostrou eficiente quando em condições ideais para atender os padrões de emissão de resíduos líquidos exigidos pela legislação vigente.

4.1.3 Casca da Laranja

No Brasil, a laranja (*Citrus sinensis*) é consumida *in natura*, na forma de sucos ou ainda na preparação de diversos pratos culinários. Os óleos essenciais extraídos de sua casca são utilizados nas indústrias de perfume, cosméticos e de limpeza (ALMEIDA *et al.*, 2012). Atualmente, o país está entre os maiores produtores e exportadores de suco de laranja do mundo (MAPA, 2015).

De um modo geral, a casca da laranja é composta, principalmente, por celulose, pectina, ácido pécico, hemicelulose, lignina, pigmentos de clorofila e outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular. Esses grupos possuem a capacidade de se ligar aos metais pesados pela doação de um par de elétrons, formando complexos com os íons metálicos em solução (PAGNANELLI *et al.*, 2001).

Souza (2015) viabilizou utilização da casca da laranja no processo de biossorção, por conta do alto potencial da biomassa não comestível deste fruto para o processo de adsorção. Em linhas gerais, estudos revelam que a casca da laranja pode ser utilizada em substituição ao carvão ativado comercial, que possui alto custo, mas que ainda é a técnica mais empregada para a remoção de metais em águas contaminadas. Este biossorvente apresenta elevada eficiência para a remoção de diferentes metais, com atenção especial para metais pesados como Zn, Ni, Cu, Cr, Cd, Co e Pb, em diferentes concentrações, demonstrando remoção igual ou semelhante ao carvão ativado comercial. A modificação química da casca da laranja também tem mostrado excelentes resultados para a adsorção dos íons metálicos, porém estudos toxicológicos ainda necessitam ser realizados acerca dos riscos de contaminação com compostos secundários.

4.1.4 Casca da Banana

A banana (*Musa*) é uma das mais importantes frutas do mundo, tanto na produção quanto na comercialização. Além de fonte alimentar possui extrema relevância social e econômica e trata-se de um produto de exportação agrícola. Ao contrário da maioria das frutas tropicais, a banana apresenta uma presença

muito importante nos mercados mundiais. Estima-se que entre 20% e 25% da banana produzida é comercializada na forma de fruta fresca. As perdas da sua biomassa são significativas, pois em sua maioria, as indústrias e consumidores utilizam somente a polpa da fruta, desfazendo-se da casca (FIORAVANCO, 2008).

Boniolo e Fioravanco (2008) caracterizaram cascas de banana por espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e investigaram como biossorvente de baixo custo para a remoção de íons de Urânio provenientes de soluções nítricas. A influência das seguintes variáveis foi estudada: Tamanho das partículas do adsorvente, tempo de contato, pH e temperatura. O percentual de remoção aumentou de 13% para 57% quando o tamanho da partícula foi reduzido de 6,000mm para 0,074mm. O tempo de contato determinado foi de 40 minutos com remoção de 60% em média. A remoção aumentou de 40% para 55% quando o pH aumentou de 2 para 5.

Os modelos de isotermas lineares de Langmuir e Freundlich foram aplicados para descrever o equilíbrio de adsorção. A cinética do processo foi analisada a partir dos modelos de pseudoprimeira e segunda ordens. Parâmetros termodinâmicos como variações de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram calculados. No intervalo de concentração de 50 à 500mg.L⁻¹, o processo de adsorção foi melhor descrito pela equação de Freundlich. A capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinada pela equação de Langmuir, e o valor encontrado foi 11,50mg.g⁻¹ a 25 +/- 2°C. A cinética foi melhor representada pelo modelo pseudo-segunda ordem. O processo de biossorção para a remoção de Urânio das soluções foi considerado exotérmico, e os valores de ΔH e ΔS obtidos foram - 9,61kJ.mol⁻¹ e 1,37J.mol⁻¹ quando a temperatura aumentou de 30 para 50°C. Com esses resultados, foi possível mostrar o potencial de aplicação das cascas de banana como biossorvente de íons de Urânio.

4.1.5 Mesocarpo do Coco

O coco (*Cocos nucifera L.*) é um fruto seco simples classificado como drupa fibrosa (não é uma noz). Sua casca (mesocarpo) é fibrosa e existe um “caroço” interno (endocarpo lenhoso). Este endocarpo duro tem três poros de

germinação que são claramente visíveis na superfície exterior, uma vez que a casca é removida. É através de um destes que a pequena raiz emerge quando o embrião germina.

Com o objetivo de reaproveitar o mesocarpo do coco que é praticamente considerada como lixo (corresponde de 80 a 85% do peso bruto do coco verde), nos últimos anos têm se estudado sobre a viabilidade do uso desse mesocarpo no processo de adsorção de compostos derivados de petróleo, especificamente a gasolina e óleo diesel (LIMA, 2015).

Carvalho (2014) realizou estudos experimentais comparativos do uso e reuso do mesocarpo do coco como biomassa adsorvente em um sistema de adsorção em leito diferencial. Foram realizadas análises bromatológicas para conhecimento das características físicas e químicas do adsorvente utilizado. Observou-se que o mesocarpo do coco apresentou valores maiores para os teores de celulose e lignina comparativamente as biomassas já estudadas, como mandacaru e banana. Para os experimentos de adsorção em leito diferencial, foi utilizado um sistema formado por um reservatório para a dispersão da água / contaminantes orgânicos e uma tela em forma de cesta para contato entre a dispersão de gasolina / óleo diesel e o bioadsorvente.

Os experimentos relacionados a adsorção mostram um excelente desempenho do mesocarpo do coco, tanto *in natura* quanto no reuso, apresentando 100% de adsorção para concentração do contaminante igual a 3%, logo nos primeiros minutos, em ambos os casos. Quando a concentração foi usada de 5% de contaminantes, houve total remoção desses contaminantes, sendo necessário um tempo de contato maior, aproximadamente 40 minutos. Para concentração do contaminante igual a 10%, não foi possível a completa remoção. No entanto houve até 80% de remoção para o mesocarpo *in natura* e até 70% para o reuso. Todos os experimentos foram realizados a uma espessura do leito diferencial igual a 3mm e variando o tempo de contato da dispersão de água / gasolina / óleo diesel com a biomassa, a partir de 1 minuto. Os resultados comprovam que o mesocarpo do coco pode ser utilizado como bioadsorvente de óleos combustíveis, fornecendo excelentes resultados para as condições estudadas.

4.1.6 Casca do café

O processamento de café (*Coffea*) gera uma grande quantidade de resíduo (casca de café), por esse motivo a importância de se realizar estudos para agregar valor a esse resíduo e reaproveitá-lo em outros processos (WALESKA, 2008).

Santos (2013) realizou estudos sobre a aplicação do resíduo do café nos efluentes gerados pela indústria têxtil, que consome um volume muito grande de água na etapa de beneficiamento do tecido, fase onde é realizado o tingimento e a água é indispensável para solubilização e transporte dos corantes para as fibras. As águas residuárias deste processo apresentam forte coloração e elevadas concentrações de DQO, não podendo ser descartadas em redes fluviais, pois desse modo contaminariam o volume de água gerando um grande problema ambiental.

O mesmo autor avaliou o método de adsorção no tratamento de efluentes têxteis com utilização da casca de café como adsorvente. Tal método foi analisado alterando algumas variáveis, como pH, temperatura e agitação, fixando 1,5% de adsorvente, com o objetivo de encontrar as condições ótimas de adsorção. Houve um aumento de 12,04% na DQO no final do processo, devido a lixiviação da matéria orgânica da casca de café para o efluente. Observou-se que a melhor descoloração ocorreu com pH 3, 230 rpm a 45°C, obtendo 60,4% de remoção de corante, o equilíbrio foi atingido depois de 30 horas de adsorção. O modelo que melhor se ajustou aos dados nas condições ótimas do processo foi o de Freundlich, apresentando cinética de pseudosegunda ordem, caracterizando assim, que a adsorção do corante vermelho Tiafix ME6BL na casca de café é um processo de natureza física, em multicamadas.

4.1.7 Bagaço de uva

A uva pertence ao gênero *Vitis*, que tem aproximadamente 20 espécies. A espécie mais frequentemente cultivada é a (*Vitisvinifera*), a qual é destinada à produção de vinho. É utilizada para produzir sumos, doces, vinho e passas, podendo também ser consumida *in natura*.

O bagaço é o principal subproduto da vinificação, não só pela sua riqueza alcoólica e tartárica, mas também pelo interesse econômico de alguns dos seus componentes físicos, sendo produzidas cerca de 200.000 toneladas/ano na indústria vitivinícola portuguesa, representando 12 a 15% da matéria-prima inicial (SILVA, 2003).

Canelo (2009) utilizou o bagaço de uva, subproduto da indústria vitivinícola, como adsorvente dos corantes AO7 e DR80, que são atualmente utilizados nas indústrias do papel e têxtil. Os estudos da cinética de adsorção com o corante AO7, foram realizados a várias concentrações de adsorvente, a diferentes concentrações de corante (20, 40, 60, 80 e 100 mg/l) e a diferentes temperaturas (20, 37 e 50°C). No ensaio da variação da massa de adsorvente, verificou-se que a variação da eficiência de adsorção após se atingir o equilíbrio, aponta para um aumento da percentagem de remoção de corante até aos 2,5g, tendo-se obtido uma eficiência máxima de 89%.

Verificou-se ocorrer quimisorção nos ensaios realizados a 50°C, sendo o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem o que traduz mais adequadamente a evolução dos pontos experimentais. O processo difusivo parece ser determinante à temperatura de 37°C, sendo o modelo de difusão interna adequado à descrição da cinética envolvida. À temperatura de 20°C ambos os processos parecem ser determinantes. Os modelos das isotérmicas de adsorção de Langmuir e Langmuir-Freundlich adequam-se melhor aos resultados experimentais, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 2,7 a 3,5 mg de AO7/g de bagaço de uva. A menor eficiência de adsorção do corante DR80 (cerca de 43%) observada em relação ao AO7 em ensaios efetuados em idênticas condições poderá ser devido ao tipo de interação entre as moléculas do bagaço e do corante. Os resultados obtidos são bastante promissores, uma vez que este bioadsorvente é eficaz na remoção de cor (menos de 1,5h de contato) e é um produto encontrado em abundância na indústria vitivinícola, não necessitando de tratamentos específicos para a sua utilização.

4.1.8 Casca da soja

A soja (*Glycine Max*) é um produto agrícola de grande interesse mundial graças à versatilidade de aplicação de seus produtos na alimentação humana e animal e ao seu valor econômico nos mercados nacional e internacional. O Brasil figura entre os maiores produtores de soja do mundo, sendo a leguminosa cultivada em várias regiões do País.

Por ser um dos maiores produtores de soja do mundo, a geração de resíduos é proporcional a sua produção. Isso motiva estudos sobre a reutilização do mesmo.

Colombo (2011) avaliou o potencial da casca de soja na descontaminação de águas contendo a espécie metálica chumbo. O estudo foi realizado em reator batelada de escala laboratorial e inicialmente, avaliou-se o efeito do pH da solução, temperatura de sorção, granulometria do biossorvente e velocidade de agitação, na remoção do íon. As melhores condições obtidas foram utilizadas nos testes cinéticos e de equilíbrio. Todos os testes foram feitos em duplicata. Os resultados dos testes preliminares mostraram que as melhores condições para biossorção do íon chumbo foi pH 4, temperatura de adsorção de 30°C, mistura granulométrica do biossorvente e velocidade de agitação 100 rpm. No teste cinético o tempo de equilíbrio foi de 180min, com taxa de remoção de aproximadamente 64%. Aos dados de equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir cujos parâmetros foram: $0,56573 \pm 0,02054$ m equiv.g⁻¹ e $0,90889 \pm 0,07232$ L.m equiv⁻¹. Assim, pelos resultados obtidos pode-se afirmar que a casca de soja possui grande potencial para o tratamento de águas contendo chumbo.

4.1.9 Vargem seca do feijão

Muitos trabalhos discorrem sobre a utilização de palha de feijão como substrato alternativo para produção de outras culturas. Contudo, poucas pesquisas têm sido feitas para investigar o seu potencial na remoção de poluentes. Seu uso restringe-se à adsorção do corante Vermelho Ácido 57 e dos íons níquel e chumbo (AKAR *et al.*, 2009).

Raulino (2016) investigou o processo de modificação ácida da vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) já submetida à pré-tratamento alcalino utilizando os ácidos tânico (FAT), poliacrílico (FPACRIL) e poliacrílico-co-acrilamida (FPAA) e avaliar seus desempenhos como adsorventes na remoção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa multielementar. Para isso, o planejamento fatorial foi utilizado como ferramenta tanto na etapa de estudo das variáveis que afetam os processos de modificação quanto na etapa de otimização do processo adsorvivo.

Na etapa de modificação, foi observado que somente a variável pH teve efeito significativo no processo de modificação com ácido tânico. Quando o agente modificante foi o ácido poliacrílico, tanto a variável concentração inicial quanto a massa mostraram-se significativas, enquanto a temperatura foi a única variável significativa na modificação com ácido poliacrílico-co-acrilamida. Os percentuais de remoção de todos os íons metálicos das soluções aquosas aumentaram em média 45% após modificação com os três ácidos. Os materiais que apresentaram melhor desempenho na etapa de modificação para os três ácidos foram caracterizados e as análises mostraram que a fração lipídica solúvel foi removida após o tratamento alcalino, melhorando a disponibilidade dos sítios adsorventes. Os materiais oriundos das três modificações apresentaram boa estabilidade térmica até cerca de 200°C e não ocorreram alterações morfológicas. Os potenciais de carga zero encontrados situaram-se entre 2,91 e 3,59.

O estudo do processo das variáveis que influenciam na capacidade de adsorção foi realizado em duas etapas. Primeiro um planejamento fracionário foi realizado e foi observado que as variáveis pH, concentração inicial e massa de adsorvente foram as variáveis mais significativas na capacidade de adsorção dos materiais estudados para quase todos os íons metálicos. Em seguida, uma otimização utilizando um delineamento composto central rotacional foi realizada com as três variáveis citadas anteriormente. Os modelos quadráticos foram então obtidos e as superfícies de resposta foram construídas para os três materiais modificados. As melhores condições encontradas para remoção multi dos cinco metais foram: pH = 3,5; massa de adsorvente = 200 mg; concentração inicial dos íons metálicos = 4,5 mM, para os três materiais.

Os valores preditos pelos modelos nas condições otimizadas foram comparadas a resultados experimentais e em geral, não diferem estatisticamente entre si. Dentre os três materiais obtidos, a vagem seca do feijão modificada com ácido tânico (FAT) foi o que apresentou melhor performance, atingindo a remoção de 1,0 m mol/g. O estudo cinético indicou tempo de equilíbrio de 2 horas, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados. Os dados experimentais de isoterma de adsorção se ajustaram tanto ao modelo de Langmuir quanto ao de Freundlich. O material FAT foi comparado a um adsorvente comercial (carvão ativado) apresentando performance superior, resultando em capacidade de adsorção 75% maior que a capacidade do material comercial.

5 ESTUDO DE CASO

O estudo foi realizado abordando o trabalho de conclusão de curso apresentado em outubro de 2016, por Fernanda Vieira Amorim, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, de título:

ESTUDO DO PODER ADSORTIVO DO RESÍDUO GERADO NA PRODUÇÃO DE CERVEJA UTILIZANDO SISTEMA EM LEITO DIFERENCIAL.

METODOLOGIA

Amorim (2016) buscou uma alternativa para o aproveitamento do resíduo gerado na produção da cerveja, utilizando-os como biomassa seca para servir como bioadsorvente de compostos orgânicos. Foram realizadas avaliações de isotermas de equilíbrio e cinética.

Para a primeira etapa, cinética de adsorção, foram realizados 3 experimentos, cada uma com 12 amostras de soluções com 8mL; 12,0mL e 15,6mL de gasolina com 40mL de água. Colocou-se sob agitação por 5 minutos até a máxima mistura das duas substâncias, em seguida adicionou-se a biomassa seca e a cada 5 minutos uma amostra foi retirada.

Na segunda etapa do processo, avaliação das isotermas de equilíbrio, foram realizadas 10 concentrações diferentes de água com agente contaminante gasolina com variação de 5 a 50% do agente contaminante e colocado sob agitação por 5 a 60 minutos para mistura das substâncias.

Na adsorção em leito diferencial, foram realizadas 3 amostras de concentrações diferentes de água/gasolina com variação de 5,0, 7,5 e 10,0% do agente contaminante, em seguida, adicionou-se a biomassa seca durante um tempo de até 120 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

– Cinética de Adsorção

As curvas cinéticas de adsorção para cada experimento água/gasolina foram apresentadas na forma de capacidade de adsorção da biomassa, ou seja, quantos mL de gasolina foram retirados por cada g de biomassa, em

função do tempo de contato, de soluções com 8,6; 12,0; 15,6mL de gasolina com 40,0mL de água.

Através de isotérmicas cinéticas, foi possível observar para o bagaço de cerveja, utilizando o adsorbato gasolina, que a cinética foi bastante rápida e a quantidade de gasolina adsorvida para o bagaço foram aproximadamente 4,0, 5,0 e 6,0mL/g, respectivamente. Foram encontrados alguns desvios nas quantidades adsorvidas de gasolina que pode ter ocorrido devido à manipulação ou a adsorção de água pelo bagaço de cerveja.

– **Isotermas de Equilíbrio**

No equilíbrio foram utilizadas 10 amostras de concentrações diferentes em um tempo de agitação constante de 60 minutos.

Este modelo foi escolhido por considerar como o modelo mais eficaz para a representação de isotermas em que há uma interação entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente.

Sugere-se então que a adsorção da gasolina aconteça em monocamada, sem que haja interações entre as moléculas adsorvidas. A superfície do adsorvente é homogênea em se tratando de grupos funcionais e os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes.

Utilizando o bagaço de cerveja como adsorvente, observou-se que a biomassa teve um bom ajuste ao modelo de adsorção de Langmuir, pois apresentou o coeficiente de correlação bem próximo de 1, que reflete que o processo de adsorção se ajusta bem ao modelo de Langmuir. A capacidade máxima adsorvida pelo bagaço foi de aproximadamente 8,0 mL/g, ou seja, a cada 1g de biomassa tem-se 8,0mL de gasolina e comparando com o ajuste ao modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção foi de 10,1mL/g, ou seja, os dados experimentais estão bem ajustados ao modelo de Langmuir.

– **Adsorção em Leito Diferencial**

De acordo com os experimentos realizados, utilizando o sistema em leito diferencial, após o tempo de contato água/gasolina e volume total da mistura heterogênea, foi possível observar um volume final de gasolina inferior ao inicial de cada amostra, mostrando uma boa adsorção da gasolina na presença

do resíduo da cerveja. Essa quantificação foi feita através de análise volumétrica, utilizando proveta graduada.

Observou-se que foram apresentados resultados satisfatórios, onde a biomassa adsorve quase todo o contaminante, houve uma adsorção variante entre 72,3% e 99,2%, desde que também ocorreu uma variação nas concentrações do contaminante para realização do experimento.

Em contrapartida, nota-se que há desvios em todas as concentrações analisadas, de quantidades adsorvidas de gasolina e pode ter ocorrido devido à manipulação ou a adsorção de água pelo bagaço de cerveja, que pode ser explicado pelo fato do bagaço ser bastante rico em celulose e lignina de acordo com Dragone (2007), como apresentado na Figura 5:

Figura 5 - Composição química do bagaço de cerveja.

Celulose	16,78 %
Hemicelulose	28,42 %
Lignina	27,78 %
Proteínas	15,25 %

FONTE. Dragone, 2007; *adaptado por* AMORIM, F. V.; 2016.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de buscar alternativas de desenvolvimento industrial sustentável, este trabalho aborda um estudo teórico a partir de pesquisas bibliográficas sobre fundamentos, aplicação e processos de adsorção.

Foram relacionados os modelos matemáticos mais utilizados, para representar os processos de adsorção; as isotermas para avaliação de eficiência do sistema adsorvente; também foram listados materiais adsorventes e bioadsorventes culturais e agroindustriais.

No estudo de caso, foi apresentada uma análise sobre a eficiência da adsorção utilizando o resíduo da produção da cerveja. A partir dos resultados, foi possível observar que o resíduo é viável na utilização da técnica de adsorção, beneficiando em várias áreas, como a indústria economicamente e o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

AKAR. **BIOSSORÇÃO EM SISTEMA MULTIELEMENTAR DOS ÍONS Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO A VAGEM DO FEIJÃO MODIFICADA.** Universidade Federal do Ceará – 2009.

AKSU, Z. EQUILIBRIUM AND KINETIC MODELING OF CADMIUM (II)BIOSORPTION BY *C. VULGARIS* IN A BATCH SYSTEM: EFFECT OF TEMPERATURE. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, V.21, N.3, P.285–294, 2001.

ALMEIDA. APLICAÇÃO DA CASCA DA LARANJA PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS. **Revista QCTUERN.** Universidade Estadual do Rio Grande do Norte – 2012.

ALVES. **ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS.** Artigo científico. PUC Rio – 2014. Outubro 2005.

AMORIM, F. V. **ESTUDO DO PODER ADSORTIVO DO RESÍDUO GERADO NA PRODUÇÃO DE CERVEJA UTILIZANDO SISTEMA DE LEITO DIFERENCIAL.** Trabalho de conclusão de curso. Univerddidade Estadual da Paraíba – UEPB, 2016.

AMUDA, O.S. REMOVAL OF HEAVY METAL FROM INDUSTRIAL WASTEWATER USING MODIFIED ACTIVATED COCONUT SHELL CARBON. **Biochemical Engineering Journal.** v. 36, n. 2, 2007.

ANOA. A CRISE AMBIENTAL CONTEMPORÂNEA. **Revista Carta Capital** 2015.

ARAÚJO, C.S.T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e préconcentração de $Ag(I)$ utilizando *Moringa oleifera* Lam.** Uberlândia, 2009. 186p. Universidade Federal de Uberlândia. 2009.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **ATKINS FÍSICO-QÚIMICA**. 8ª Ed. Editora LTC – Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

BARBIERI, F. **Perspectiva da mais nova edição dos SISTEMAS DE GESTÃO AMBIENTAL**. 2004.

BARROS. **MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL (CAG) PARA A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO**. Universidade Federal do Pará – 2001.

BERTOLINI.; FUNGARO. **3RD INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN-CENEN/SP - 2011**.

BONIOLO, M, R.; FIORAVANCO. **BIOSSORÇÃO DE URÂNIO NAS CASCAS DE BANANA**. *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)* – 2008.

BORGES, A.; 2013. **TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES INDUSTRIAIS**. Monografia apresentada à Universidade Federal do Paraná, 2013.

BURTON, C. H.; GADD.; VEGLIO.; WASE. **APLICAÇÃO DE ADSORÇÃO PARA REMOVER AMÔNIA DE EFLUENTES SUINÍCOLAS PRÉ-TRATADOS**. Artigo científico publicado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - 2006.

CAMARGO. **ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS**. Monografia da instituição, PUC Rio – 2005. Outubro 2016.

CANELO, L, I, N. **UTILIZAÇÃO DE BAGAÇO DE UVA NA REMOÇÃO DA COR EM SOLUÇÃO AQUOSSA**. Universidade da Beira Interior – Covilhã, 2009.

CARVALHO, E, S. **REUSO DO MESOCARPO DE COCO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DERIVADOS DE PETRÓLEO PRESENTES EM CORPOS**

DE ÁGUA, UTILIZANDO SISTEMA DE ADSORÇÃO EM LEITO

DIFERENCIAL. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande – 2014.

CASTILLHA. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL (CAG) PARA A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO. Universidade Federal do Pará – 2004.

COELHO, G, F. Journal of Agronomic Sciences - USO DE TÉCNICAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS. UniOESTE – 2014. Setembro 2016.

COLOMBO, A. BIOSSORÇÃO DO ÍON CHUMBO PELA CASCA DE SOJA. XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Paraná – 2011.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resoluções do CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005, do conselho nacional do meio ambiente - CONAMA. Nº 430 de 13 de maio de 2011, Brasília, 2011.

COONEY, A. VIABILIDADE DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS ALIMENTÍCIOS COMO BIOSSORVENTES NA REMOÇÃO DE METAIS.

Monografia de conclusão de curso, UEM – Maringá, 1999.

CHAN. APLICAÇÃO DE ADSORÇÃO PARA REMOVER AMÔNIA DE EFLUENTES SUINÍCOLAS PRÉ-TRATADOS. Artigo científico publicado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - 2006.

CLARK, H. L. M. REMOÇÃO DE FENILANINA POR ADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DA TORTA Prensada de Grãos Defeituosos de Café. Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2010.

DABROWSKY.;REDDY. **VIABILIDADE DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS ALIMENTÍCIOS COMO BIOSORVENTES NA REMOÇÃO DE METAIS**. Monografia de graduação. Universidade Estadual do Maringá - 2000.

DEMIRBAS. **BIOFUELS FROM AGRICULTURAL BIOMASS** (2008).

FÁVERE, V.T. **ADSORÇÃO DOS ÍONS CU(II), CD(II), NI(II), PB(II) E ZN(II) PELO BIOPOLÍMERO QUITINA QUITOSANA E PELAS QUITOSANAS MODIFICADAS**. – Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

FAROOQ, U. EFFECT OF MODIFICATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY BIOSORBENT WHEAT (*TRITICUMAESTIVUM*) ON THE BIOSORPTIVE REMOVAL OF CADMIUM (II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTION. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.2, 2011.

FERNANDES.**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS**. Monografia - Universidade de Santa Cruz do Sul – 2013.

GEADA. **ADSORÇÃO: ASPÉCTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS**. Universidade Federal do Ceará - 2014.

GILES, C.H. **STUDIES IN ADSORPTION**.A SYSTEM OF CLASSIFICATION OF SOLUTION ADSORPTION ISOTHERMS, AND ITS USE IN DIAGNOSIS OF ADSORPTION MECHANISMS AND IN MEASUREMENT OF SPECIFIC SURFACE AREAS OF SOLIDS. **Journal Chemical Society**, 1960.

GONÇALVES, Jr.; RUBIO, F. APPLICABILITY OF *MORINGA OLEIFERA* LAM. PIE AS AN ADSORBENT FOR REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATERS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, 2013.

HIGARASHI. **APLICAÇÃO DE ADSORÇÃO PARA REMOVER AMÔNIA DE EFLUENTES SUINÍCOLAS PRÉ-TRATADOS.**

HO, Y.S.; McKAY, G., SORPTION OF COPPER (II) FROM AQUEOUS SOLUTION BY PEAT. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, 2004.

HOMEM. **ADSORÇÃO: ASPÉCTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS.** Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal do Ceará - 2014.

IBAMA - **INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS.** Legislação de importação de resíduos. 2013.

IBGE – **INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA.** Levantamento sistemático da produção agrícola. 2016.

ISO 14001. **SISTEMAS DE GESTÃO AMBIENTAL - ESPECIFICAÇÃO E DIRETRIZES PARA USO.** Certificação do SGA - 2016.

KALAVATHY. **ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DO TUNGUE (*Aleuritesfordii*), RESÍDUO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓLEO.** Dissertação de mestrado. Universidade de Santa Cruz do Sul, 2005.

KANITZ, J, O.; RODRIGUES. **ADSORPTION OF CU(II), CD(II) AND PB(II) FROM AQUEOUS SINGLE METAL SOLUTIONS BY MERCERIZED CELLULOSE AND MERCERIZED SUGARCANE BAGASSE CHEMICALLY MODIFIED WITH EDTA DIANHYDRIDE (EDTAD).** Carbohydrate Polymers, v.77, p.643-650; 2007.

LAUFENBERG, G. **TRANSFORMATION OF VEGETABLE WASTE INTO ADDED PRODUCTS:** (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. Bioresource Technology, 2003

LEAL, E. **CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR BTXS E PROCESSOS UTILIZADOS NA REMEDIAÇÃO DE SÍTIOS CONTAMINADOS.** Química Nova, v.27, n.3, 2003.

LIMA, M. C. A CRISE AMBIENTAL CONTEMPORÂNEA. **Revista Carta Capital** 2015.

LIMA, N.; MOTA.; M. 2003. **BIOTECNOLOGIA – Fundamentos e aplicações 2003.** V.1. p. 316 e 317. Outubro 2016.

LUZ, B. **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA.** PUC RS – 2010.

MAPA - **MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO.** Produção agrícola do Brasil. 2015.

MATTHEWS, A. **Perspectiva da mais nova edição dos SISTEMAS DE GESTÃO AMBIENTAL.** 2015.

MEZZARI. **TÉCNICAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.** *Journal of Agronomic Sciences.* UniOESTE – 2002.

MOREIRA, D, R.; DIVINUT. **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA.** Dissertação de mestrado - PUC Rio Grande do Sul – 2010.

NBR 10004/2001. **NORMA BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.**

NBR 10006/2004. **NORMA BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.**

NBR 10007/2004. **NORMA BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.**

NIEDERSBERG, C.; SCHNEIDER, R, C, S. **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS.** Universidade de Santa Cruz do Sul – 2013.

NUNES. **ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS.** PUC Rio – 2014. Outubro 2016.

NJOKU, V.O. ADSORPTION OF COPPER (II) AND LEAD (II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO A NIGERIAN NATURAL CLAY. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, 2011.

ONAL, Y. KINETICS OF ADSORPTION OF DYES FROM AQUEOUS SOLUTION USING ACTIVATED CARBON PREPARED FROM WASTE APRICOT. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, 2006.

ONU, Organização das nações unidas. **A ONU E A POPULAÇÃO MUNDIAL, 2015.** São Paulo – 2015

ORTIZ, N. **ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE MAGNETITA COMO MATERIAL ADSORVEDOR DOS METAIS, CU, PB, NI E CD EM SOLUÇÃO.** São Paulo, 2000. (Tecnologia Nuclear – Aplicações) Universidade de São Paulo.

ÖZCAN, A. ADSORPTION OF ACID DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO ACIDACTIVATED BENTONITE. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, n.1, 2004.

PAGNANELLI, F. BEOLCHINI, F. **EQUILIBRIUM BIOSORPTION STUDIES IN SINGLE AND MULTI-METAL SYSTEMS.** Process Biochemistry, v.37, n.2. 2001.

PAWLOWSKY. **JORNAL DE INOVAÇÃO E GESTÃO TECNOLÓGICA.**

PENA, R. F. A. **REVISTA GEOGRAFIA HUMANA DO BRASIL.**

PINO, G, A, H. **BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO PÓ DA CASCA DE COCO VERDE (COCOS NUCIFERA)** – Engenharia metalúrgica. PUC Rio. Rio de Janeiro, 2005.

PITTMAN J. **ARSENIC REMOVAL FROM WATER/WASTEWATER USING ADSORBENTS** – A critical review. *Journal of Hazardous Material*, v. 142, n. 1-2, agosto. 2007.

POLANYI, K. A CRISE AMBIENTAL CONTEMPORÂNEA. **Revista Carta Capital** 2015.

PORPINO.; BAUP. **ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS** - 2000.

RAMOS, J. A CRISE AMBIENTAL CONTEMPORÂNEA. **Revista Carta Capital** 2015.

RAO, L. **VIABILIDADE DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS ALIMENTÍCIOS COMO BIOSSORVENTES NA REMOÇÃO DE METAIS.** Universidade Estadual do Maringá - 2015.

RAULINO, G, S, C. **ADSORÇÃO: ASPÉCTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS.** Universidade Federal do Ceará - 2014.

ROCHA. **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS.** Artigo científico. Universidade de Santa Cruz do Sul – 2013.

RUTHVEN, D. M., **PRINCIPLES OF ADSORPTION AND ADSORPTION PROCESS**, John Wiley & Sons, New York, 1984.

SANTOS, D, F. **TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO A TÉCNICA DE ADSORÇÃO EM CASCA DE CAFÉ.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – 2013.

SILVA, F. **FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO: UMA ALTERNATIVA PARA O APROVEITAMENTO E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.** *Revista de Química Industrial*, v.74, n.724, 2006.

SILVEIRA, G., E. **SISTEMAS DE TRATAMENTOS INDUSTRIAIS.** Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SOARES, J. **REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EM CARVÃO MINERAL ATIVADO COM ALTO TEOR DE CINZAS.** – Universidade Federal de Santa Catarina. 1998.

SODRÉ, F. **UTILIZAÇÃO DE MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADSORÇÃO NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO COBRE EM SOLOS ARGILOSOS.** *Química Nova*.v.24, n.3, 2001.

SOUZA, E. **INTRODUÇÃO À CINÉTICA QUÍMICA.** Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 2015.

SCHETTINO, J. **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS.** Monografia de graduação - Universidade de Santa Cruz do Sul – 2004.

SCHEUFELE.; SIMAL.; CASTELL-PALOU.; CARDONA. **AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DA SECAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE.** Universidade Estadual de Maringá – Monografia apresentada em 2014.

SCHMAL. **ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS.** Artigo científico. PUC Rio 2010.

TARLEY, C. **REMOVAL OF CADMIUM FROM WATER USING BY-PRODUCT *CRAMBEABYSSINICA* HOCHST SEEDS AS BIOSORBENT MATERIAL.**

Water Science e Technology. v. 68, n.1, 2013.

TAVARES, C.R.G. **ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE COBRE (II) SOBRE BIOMASSA FÚNGICA MORTA.** IV ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO- EBA, 4. Rio de Janeiro – RJ, 2003.

TSENG, R. **LIQUID-PHASE ADSORPTION OF DYES AND PHENOLS USING PINEWOOD-BASED ACTIVATED CARBONS.** Carbon, v.41, n.3, 2003.

VAGHETTY. **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA.** Dissertação de mestrado.PUC RS – 2009.

VALDMAN, E. CONTINUOUS BIOSORPTION OF CU AND ZN BY IMMOBILIZED WASTE BIOMASS *SARGASSUM SP.* **Process Biochemistry**, v.36, n.8-9, 2001.

VAUGHAN, T. **REMOVAL OF SELECTED METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTION USING MODIFIED CORNCOBS.** BIORESOURCE TECHNOLOGY. V.78, 2001.

VIEIRA. **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA.** Dissertação de mestrado.PUC RS – 2010.

VOLESKY, B. **SORPTION AND BIOSORPTION.** Quebec: BV-Sorbex, St. Lambert, 2003.

WALESKA. **TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO A TÉCNICA DE ADSORÇÃO EM CASCA DE CAFÉ.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – 2008.

YANG.; DURI, A.; SUN.; **AVALIAÇÃO DE MODELOS DE REGRESSÃO NÃO LINEAR NA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Lavras – 2005.

ZENG. **Perspectiva da mais nova edição dos SISTEMAS DE GESTÃO AMBIENTAL.** 2005.