

CAPÍTULO 5

A TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES POTENCIALMENTE TÓXICOS: O CASO DOS METAIS E DEMAIS CONTAMINANTES ORGÂNICOS E A APLICAÇÃO DE ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.166112517035>

Data de aceite: 30/04/2025

Gabriel da Cruz Dias

Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciência e Tecnologia,
Departamento de Física, Pres.Pруденте,
São Paulo, Brasil

Alex Otávio Sanches

Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química, Ilha
Solteira, São Paulo, Brasil

Luiz Francisco Malmonge

Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química, Ilha
Solteira, São Paulo, Brasil

Mirian Cristina dos Santos

Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Departamento de Química Analítica,
Físico-química e Química Inorgânica
Instituto de Química de Araraquara, São
Paulo, Brasil
Instituto Nacional de Tecnologias
Alternativas para Detecção,
Avaliação Toxicológica e Remoção de
Contaminantes Emergentes e Radioativos
(INCT-DATREM).—Instituto de Química de
Araraquara—UNESP, São Paulo Brasil

Deuber Lincon da Silva Agostini

Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciência e Tecnologia,
Departamento de Física, Pres.Pруденте,
São Paulo, Brasil

RESUMO: A poluição de efluentes provocada por atividades humanas tornou-se uma preocupação crescente na atualidade. Grande parte desses contaminantes encontra-se dissolvida na água, possivelmente em razão do uso intensivo de substâncias de difícil remoção, associadas à agropecuária, agricultura e ao desenvolvimento de tecnologias avançadas e tantas outras que atingem os corpos hídricos. Esse cenário favorece a liberação de uma ampla variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, os quais podem se acumular ao longo da cadeia alimentar e, por fim, representar riscos significativos à saúde humana. A adsorção é um processo amplamente utilizado para a remoção de poluentes em soluções aquosas, destacando-se como uma alternativa eficiente e de baixo custo. Este capítulo aborda os principais fundamentos da adsorção, com ênfase em materiais adsorventes. Inicialmente, são apresentadas as definições de adsorção

física e química, os mecanismos envolvidos e os principais modelos cinéticos e isotérmicos. Nesta perspectiva este trabalho aborda entre causas e consequências a metodologia padrão para os processos de adsorção. São também abordadas aplicações recentes em sistemas híbridos e a incorporação de nanopartículas para potencializar a eficiência do processo. Por fim, o capítulo ressalta a importância de se considerar a viabilidade econômica e ambiental na escolha do adsorvente, destacando a adsorção como uma tecnologia promissora para tratamento de efluentes em escala industrial.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminantes; Impacto Ambiental; Adsorção; Aplicações

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Como o objetivo da pesquisa é apresentar uma alternativa de remediação para diferentes contaminantes, espera-se um impacto potencial sobre o desenvolvimento de novos materiais que podem ser utilizados em futuras pesquisas, mas também um impacto a sociedade com a remoção de contaminantes, bem como sua conscientização do uso destes contaminantes que vem sendo despejados em rios e solos, que desse esta possa contribuir para melhoraria de questões ambientais e sanitárias (DIAS, et al 2019).

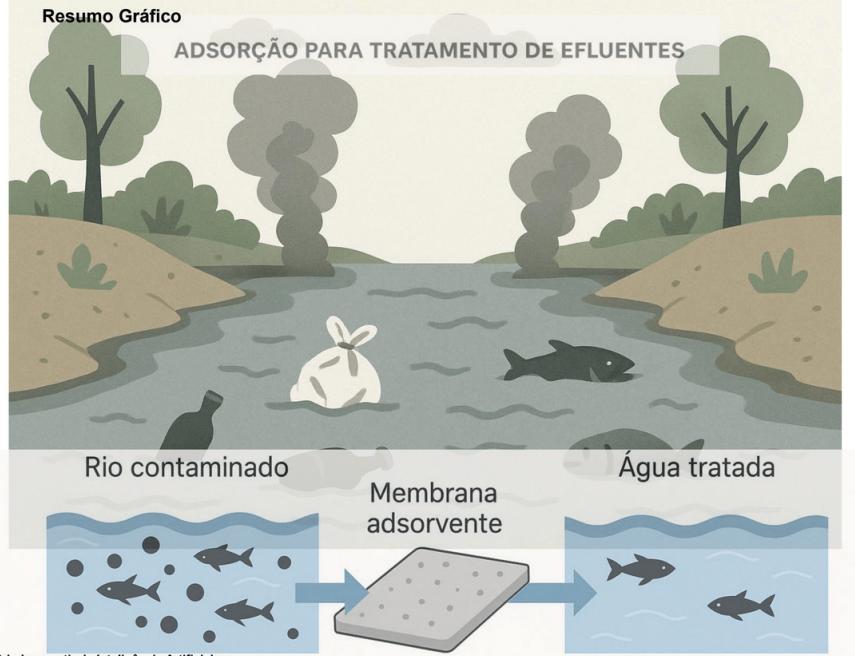
Os metais potencialmente tóxicos são conhecidos devido sua capacidade tóxica e por se acumularem no meio ambiente. Muitos destes metais desempenham funções importantes nos organismos vivos e são nutrientes indispensáveis. No entanto, o contato com uma concentração elevada destas substâncias por conta das atividades humanas está relacionado a uma variedade de doenças, incluindo o câncer. Dessa forma a remoção desses elementos se faz necessária (TCHOUNWOU et al., 2012).

O cobre é um dos metais de maior aplicação industrial devido sua maleabilidade, alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, baixa corrosão e capacidade de formação de ligas. Essas características permitem que ele seja vastamente aplicado na produção de máquinas, construções, transporte e armas militares.

O elemento também é utilizado na indústria cosmética, produtos odontológicos e vários outros (GAETKE, 2014). No Brasil, residuais de cobre mais altos que o valor permitido em produtos de consumo como a cachaça, podem ser encontrados em decorrência de sua produção artesanal ser rudimentar e se utilizar de equipamentos não adequados. (GARBIN, 2005).

Resumo Gráfico

ADSORÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLuentes



Criado a partir de Inteligência Artificial

OS PERIGOS DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS E ATENÇÃO PARA O COBRE

A contaminação por metais pesados é um dos problemas ambientais mais preocupantes do século XXI, devido à sua toxicidade, persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação. Dentre esses metais, o cobre (Cu), amplamente utilizado em atividades industriais, agrícolas e mineradoras, pode representar sérios riscos ecológicos e sanitários quando em excesso no meio ambiente (WHO, 2004).

Embora o cobre seja um elemento essencial para o metabolismo de plantas e animais, sua presença em altas concentrações pode provocar efeitos tóxicos severos. Quando ingerido ou absorvido em níveis elevados, o cobre pode causar distúrbios gastrointestinais, danos ao fígado e rins, além de interferir na homeostase de outros metais essenciais como o zinco e o ferro no organismo humano (TCHOUNWOU ET AL., 2012).

Assim como o cobre, outros metais pesados como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), arsênio (As) e níquel (Ni) são largamente reconhecidos por seus efeitos adversos à saúde. Esses elementos, ao se acumularem nos tecidos biológicos, podem comprometer sistemas neurológico, imunológico, reprodutivo e cardiovascular. Em crianças, a exposição a chumbo, por exemplo, pode causar prejuízos cognitivos irreversíveis (JAISHANKAR et al., 2014). A principal rota de contaminação ambiental ocorre pelo descarte inadequado de efluentes industriais, resíduos urbanos e escoamento de fertilizantes e pesticidas. Os metais pesados liberados atingem os corpos d'água, contaminando solos, rios, lagos e aquíferos subterrâneos, dificultando o acesso a água potável e segura (ATSDR, 2004).

Além disso, esses metais não se degradam com o tempo, acumulando-se nas cadeias tróficas por meio do processo de biomagnificação. Isso significa que organismos no topo da cadeia alimentar, incluindo o ser humano, acabam sendo os mais expostos e afetados, mesmo que os níveis ambientais iniciais pareçam baixos. Do ponto de vista ecológico, a presença de metais pesados compromete o equilíbrio de ecossistemas aquáticos e terrestres. Muitos desses elementos afetam o metabolismo de microrganismos do solo e fitoplânctons, prejudicando processos naturais como o ciclo do nitrogênio e a fotossíntese. Isso pode gerar uma cascata de efeitos que impactam negativamente a biodiversidade (FU & WANG, 2011).

Em resposta a essa problemática, diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para remover ou minimizar a presença desses contaminantes.

Dentre elas, destacam-se o uso de nanomateriais adsorventes, como as nanofibras poliméricas, partículas metálicas funcionalizadas, coloides e outros, oferecem alta área superficial e seletividade para adsorção de metais específicos (TCHOUNWOU ET AL. 2012). O desenvolvimento de técnicas sustentáveis e de baixo custo é fundamental para garantir a segurança hídrica em regiões afetadas por atividades industriais intensas. O monitoramento contínuo e a regulamentação de limites máximos permitidos são igualmente indispensáveis para prevenir a exposição da população a esses agentes tóxicos (FU & WANG, 2011).

Além das soluções tecnológicas, é essencial fomentar políticas públicas que integrem educação ambiental, fiscalização rigorosa e incentivo à pesquisa científica. A conscientização da sociedade sobre os riscos da contaminação por metais pesados é um passo fundamental para mitigar seus efeitos no presente e evitar impactos ainda mais severos no futuro. Portanto, o controle da contaminação por cobre e outros metais pesados é um desafio multidisciplinar que envolve ciência, tecnologia, gestão ambiental e saúde pública. A busca por soluções eficazes deve ser contínua, colaborativa e comprometida com o bem-estar das próximas gerações (WHO, 2004; JAISHANKAR ET AL., 2014).

REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Grande parte dos elementos metálicos de alta densidade são conhecidos por serem altamente tóxicos e carcinogênicos, mesmo a níveis baixos de exposição (HE, 2005). Apesar de terem ocorrência natural na superfície terrestre, grande parte da contaminação por metais pesados se dá por meio de atividades antropogênicas como mineração, produção industrial e uso doméstico e agropecuário de produtos contendo estes metais. As aplicações industriais deste grupo de elementos são inúmeras, mas o grande risco à saúde e o impacto ambiental ocasionado por eles faz com que maneiras de os retirar do ambiente sejam necessárias (SILVA, 2010).

A precipitação química é um dos métodos mais utilizados na remoção de metais pesados de efluentes industriais inorgânicos por conta de sua simplicidade. O método consiste na utilização de um precipitante que irá reagir com o metal formando precipitados na forma de hidróxidos, fosfatos, sulfatos ou carbonatos (lodo). Métodos de flocação e coagulação podem ser implementados para o aumento das partículas e facilidade na remoção do lodo (GUNATILAKE, 2015).

A filtração por membranas também pode ser bastante efetiva a depender do tamanho da partícula que se deseja remover. A ultrafiltração busca a separação dos componentes por meio da passagem do líquido por uma membrana de poro com tamanho entre 5-20 nm. Dependendo das características da membrana como tamanho dos poros e afinidade com a partícula, uma alta remoção pode ser atingida. A osmose reversa também pode ser um método altamente efetivo, no entanto, a passagem do fluido pela membrana semipermeável necessita da implementação de um ambiente de alta pressão, o que pode encarecer o processo (GUNATILAKE, 2015).

A remoção biológica desses componentes também pode ser explorada. Processos como lodo ativado e lagoas de estabilização são largamente utilizados no tratamento de efluentes. Os micro-organismos presentes nestes processos são os responsáveis pela fixação dos sólidos e sua posterior remoção. Estudos também tem demonstrado a capacidade de plantas em incorporar metais pesados em sua biomassa (VASCONCELLOS, 2012).

Outros tratamentos físico-químicos e eletroquímicos podem ser utilizados na remoção destes compostos. Entre as alternativas, a adsorção surge como um processo interessante. Ao longo do tempo têm surgido vários adsorventes de baixo custo produzidos a partir de resíduos industriais ou da agricultura, bem como biopolímeros modificados (GUNATILAKE, 2015).

OS PERIGOS DA CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS

A contaminação ambiental por compostos orgânicos é uma preocupação crescente devido à ampla utilização dessas substâncias nas indústrias química, farmacêutica, agrícola e petroquímica. Esses contaminantes incluem pesticidas, fármacos, solventes clorados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP's), surfactantes e corantes industriais, muitos dos quais apresentam toxicidade elevada mesmo em baixas concentrações (UNEP, n.d.).

Grande parte desses compostos são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP's), caracterizados por sua baixa degradabilidade, elevada lipofilicidade e tendência à bioacumulação. Isso os torna particularmente perigosos para organismos vivos e para o equilíbrio ecológico dos ecossistemas em que se instalaram (Richardson & Ternes, 2011). Uma das vias mais comuns de exposição humana ocorre através do consumo de água e alimentos contaminados. Muitos desses compostos interferem no sistema endócrino, atuando como desreguladores hormonais, o que pode levar a distúrbios reprodutivos, cânceres hormonodependentes e alterações do desenvolvimento em crianças e fetos (PAL et al, 2010).

No ambiente, compostos como pesticidas organoclorados e solventes industriais persistem por anos no solo e em corpos d'água, comprometendo a qualidade da água subterrânea e a fertilidade do solo. Além disso, a atividade microbiana essencial para a manutenção da saúde do solo pode ser drasticamente reduzida, afetando toda a cadeia trófica (ATSDR).

Outros compostos orgânicos, como fármacos descartados de forma incorreta, são detectados em esgotos, rios e estações de tratamento, onde muitas vezes não são eficientemente removidos pelos sistemas convencionais. Antibióticos, por exemplo, podem contribuir para o surgimento de cepas bacterianas resistentes, representando um sério risco à saúde pública (KÜMMERER, 2009). A exposição prolongada a compostos orgânicos voláteis (VOC's), como benzeno, tolueno e xileno, comumente presentes em solventes e combustíveis, está associada a efeitos neurológicos, imunológicos e carcinogênicos. A inalação contínua em ambientes urbanos ou industriais pode causar danos crônicos ao sistema respiratório (ATSDR).

Além disso, os compostos orgânicos podem interagir sinergicamente entre si ou com outros poluentes (como metais pesados), potencializando seus efeitos tóxicos. Isso torna a avaliação de risco mais complexa e exige o desenvolvimento de técnicas analíticas e remediação mais sensíveis e específicas. Entre as alternativas tecnológicas de tratamento, destacam-se a fotocatálise, a adsorção por materiais avançados (como carvão ativado e nanocompósitos), a biorremediação e a oxidação avançada. Tais métodos são promissores, mas ainda enfrentam desafios quanto à eficiência, custo e aplicação em larga escala (RICHARDSON & TERNES, 2011).

A gestão dos resíduos orgânicos, o controle sobre o uso de pesticidas e o descarte correto de fármacos são medidas fundamentais para mitigar a contaminação. Campanhas de conscientização e políticas públicas integradas também são cruciais para envolver a sociedade e reduzir a emissão desses compostos na fonte (PAL et al, 2010).

Portanto, o controle da contaminação por compostos orgânicos exige um esforço multidisciplinar e contínuo. O avanço tecnológico, aliado ao rigor regulatório e à educação ambiental, é indispensável para enfrentar esse desafio e proteger a saúde humana e o meio ambiente (KÜMMERER, 2009; UNEP, N.D.).

OS CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Os contaminantes orgânicos são substâncias químicas de origem orgânicas que, quando presentes no meio ambiente em elevadas concentrações, poder ser prejudiciais para os seres vivos e ecossistemas. Compostos por átomos de carbonos, sendo geralmente ligados a outros elementos como Hidrogênio, Oxigênio e Enxofre (SHARMA & NEGI, 2020).

Tendo a habilidade de se ligar a outros materiais atribuindo cor a eles, são aplicados em produtos têxteis, materiais de papelaria, embalagens e até mesmo na indústria alimentícia. Os corantes vêm sendo cada vez mais utilizados, e devido ao seu crescente uso, o volume de resíduos gerados por este material, que são descartados em corpos hídricos sem tratamento prévio, também aumentou (SELLAOUI et al., 2020).

Levando em consideração a complexa estrutura molecular apresentada por corantes orgânicos, e suas características tóxicas e cancerígenas, sua presença em biomas aquáticos e terrestres deve ser fiscalizada e avaliada seus impactos a saúde humana e ao meio ambiente. A concentração de corantes orgânicos acima do normal em águas superficiais pode causar problemas com a saúde humana, como insuficiência renal, problemas no sistema reprodutivo, deficiência do fígado e até no sistema nervoso (HANAFI & SAPAWE, 2020).

Em questão do meio ambiente, os corantes orgânicos podem levar a um desequilíbrio no ecossistema, impedindo a passagem dos raios solares em leitos aquáticos, aumentando os níveis de animais contaminados e ocasionando a degradação do meio ambiente (TKACZYK, MITROWSKA, & POSYNAIK, 2020).

Por conta desses fatores, a remoção desses contaminantes orgânicos de corpos hídricos é de grande importância e devido a isso vem sendo estudado, nos últimos anos, novos métodos e materiais capazes de remover o corante das águas. Entre os principais métodos estudados encontramos a flocação, filtragem por membrana, processo de oxidação, troca iônica e a adsorção.

A adsorção ganha destaque entre os métodos estudados devido a ser um dos processos mais ecologicamente correto e por ser um dos métodos mais efetivos, devido a sua alta eficácia na remoção dos corantes, fácil aplicação e uso de materiais provenientes de resíduos ou descartes (YU, TIAN & ZOU, et al., 2021). Kuang, Zhang e Zhou (2020), estudaram a eficácia da remoção do contaminante orgânico Azul de metileno em água, utilizando o processo de adsorção, e aplicando o carvão ativado, modificado com três tipos de surfactantes diferentes, como adsorvente no processo de adsorção.

Nessa perspectiva, os impactos desencadeados pela indústria têxtil, desde o plantio do algodão até a confecção do produto, contribuem em muito para esse cenário. Mesmo utilizando uma área menor para produção de algodão do que a destina às demais agriculturas (aprox. 2%), ela ainda é responsável por cerca de 24% de todos os insumos agrícolas e pelo uso de inseticidas, e por 11% dos pesticidas da agricultura (JN, 2018)

Mesmo timidamente difundidos, os riscos causados pela contaminação de corantes bem como os impactos causados pelos seus rejeitos, já se sabe que esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ecossistemas terrestres e aquáticos, afetando sua estabilidade, uma vez que tal procedimento pode gerar outros tipos de compostos, ainda mais tóxicos do que os presentes originalmente nos efluentes. (JORNAL NACIONAL, 2018), (LEGNAIOLI, 2017), (MITTER, 2018), (SANTOS, 2014), (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2017), (MONTAGNER; JARDIM, 2011), (OLIVEIRA, 2018), (BRASIL, 2011), (CIÊNCIAS AMBIENTAIS JORNAL FAPESP, 2018), (ALVES; OLIVEIRA-SILVA, 2003), (GOMES et al., 2010), (CAETANO, 2018), (IBAMA, 2002), (ANÍBAL, 2013), (VELASCO, 2018), (PODESTÀ, 2017), (REVISTA CASA E JARDIM G1, 2018), (LEITE, 2020), (REVISTA DIGITAL ADNORMAS, 2020), (GUARATINI; ZANONI, 2000), (GUIHERME et al., 2021), (ECODEBATE, 2012), (OLIVEIRA et al., 2012), (CARNEIRO et al., 2010).

O consumo excessivo de água nos demais processos ao longo da cadeia produtiva têxtil, principalmente no tingimento, envolve contaminação do solo por uma série de contaminantes, como, por exemplo, ácidos ou compostos alcalinos, sólidos solúveis e demais compostos tóxicos (LEGNAIOLI, 2017), (MITTER, 2018). Estima-se que são usadas até 200 toneladas de água por tonelada de tecido na indústria têxtil.

A maior parte dessa água, que contém corantes residuais, além de outros produtos químicos perigosos, é devolvida à natureza como lixo tóxico. Sendo compostos de difícil decomposição e altamente tóxicos, os corantes podem causar contaminação e degradação do ambiente. Devido à sua alta solubilidade em água, os corantes têxteis podem ser absorvidos por vários organismos. E, uma vez que os organismos contêm fibras naturais, eles podem reagir com proteínas e a celulose nos vegetais, promovendo alterações na atividade fotossintética deles nos sistemas aquáticos. (GOMES et al., 2010), (CAETANO, 2018), (IBAMA, 2002), (ANÍBAL, 2013), (VELASCO, 2018), (PODESTÀ, 2017), (REVISTA CASA E JARDIM G1, 2018), (LEITE, 2020), (REVISTA DIGITAL ADNORMAS, 2020), (GUARATINI; ZANONI, 2000), (GUIHERME et al., 2021), (ECODEBATE, 2012), (OLIVEIRA et al., 2012), (CARNEIRO et al., 2010).

Um exemplo de alteração prejudicial estaria na passagem da radiação solar, que é impedida pelos corantes, afetando os seres vivos que habitam esses ecossistemas aquáticos. Aproximadamente 100 microgramas de corante por litro de água já são suficientes para provocar, por exemplo, a morte de diferentes ecossistemas e inibir o crescimento de algas de água doce, ambos de elevada importância dentro da cadeia trófica:

Dentre esses corantes contaminantes, destacam-se o AM ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) e a RD, ou Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$). Quanto às classificações dos corantes, ambos apresentam características ácidas. Nesta classe, existe um grande grupo de corantes aniônicos, portadores de um a três grupos sulfônicos caracterizados por substâncias com estrutura química baseada em compostos como: antraquinona, triarilmetano, ketonmina, azina, xanteno, nitro e nitroso, que fornecem alto grau de fixação e uma ampla faixa de coloração (OYEKANMI, et al, 2019), (CHOWDHURY , et al, 2014)

Enfatizando, o exemplo comum é o corante orgânico Azul de Metileno é uma Tiazina catiônica, com fórmula química de $C_{16}H_{18}N_3ClS$, e com uma massa molar de 319,85 g/mol, é altamente solúvel em água e com boa estabilidade química. É um dos corantes mais aplicados em diversos setores industriais, como no tingimento de algodão, couros, produtos têxteis e na indústria de plásticos (KHAN et al., 2022; SAEED et al., 2022). Uma aplicação interessante do azul de metileno é no ramo da medicina, sendo o AM utilizado no tratamento de metemoglobinina, que é a oxidação da hemoglobina e a perda da capacidade de se ligar ao oxigênio (IWUOZOR et al., 2021).

Segundo XUE et al. (2022), o composto apresenta propriedades tóxicas e cancerígenas que quando exposto a longos períodos aos seres humanos e a ecossistemas, causa impactos negativos para ambos. No caso dos seres vivos, como animais e humanos, pode causar náusea, câncer, dores abdominais, problemas de pele e insuficiência respiratória.

Devido à sua extensa aplicação em uma variedade de setores, uma crescente preocupação tem surgido em relação a esse poluente, que está se tornando cada vez mais presente em corpos d'água superficiais, especialmente aqueles que recebem descargas de resíduos da indústria têxtil, como citado anteriormente. Entretanto, antes de mais detalhes quanto a tecnologia de remoção, apresentamos detalhes do conceito de adsorção no tópico a seguir.

O CONCEITO DE ADSORÇÃO

A adsorção tornou-se, nos últimos tempos, um dos mais populares métodos de separação e remoção de poluentes, mas há relatos muito antigos, como por exemplo, de que na cultura dos egípcios já se empregavam carvão animal e vegetal para eliminação dos odores provindos de ferimentos em soldados pelas batalhas. A adsorção apresenta grande importância na separação de purificação de substâncias que, por exemplo, em certas quantidades oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidas efetivamente por outros processos físico-químicos(NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção pode ser entendida como o acúmulo de uma substância em certa interface, ou melhor, um amontoamento dela em certa camada do material, um fenômeno físico-químico no qual o componente em uma fase gasosa ou líquida (*adsortivo*) é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase sólida, que retém o adsorvato, é chamada adsorvente. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção.

Nesse contexto, podem-se identificar essas moléculas (em preto), que se acumulam na interface do material que são adsorvato ou absorvato, que estão contidas na substância que pode ser líquida ou gasosa e que podem concentrar-se espontaneamente sobre uma determinada superfície adsorvente ou absorvente.

MECANISMO E FATORES PARA OCORRÊNCIA DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a característica de alguns sólidos em concentrar em sua superfície outras substâncias presentes em líquidos ou gases. Estes componentes atraídos pela superfície do sólido podem, portanto, ser separados de outros componentes que são menos atraídos. Neste sentido, a área superficial do sólido é de suma importância e a adsorção será mais favorável com seu aumento. Ao sólido que possui a capacidade de adsorver moléculas ou íons em sua superfície dá-se o nome de adsorvente, enquanto a espécie que se acumula na superfície do sólido é chamada de adsorvato (RUTHVEN, 1984).

Segundo Atkins (2009), existem duas maneiras em que átomos ou moléculas podem se ligar a superfícies. A adsorção física se dá por conta das forças de van der Waals entre o adsorvente e o adsorvato, o que gera ligações relativamente fracas. Na adsorção química, no entanto, há a troca ou compartilhamento de elétrons entre as espécies o que faz com que ocorra a formação de uma ligação química. Dessa forma, a ligação na quimissorção é muito mais forte quando comparada àquela que ocorre na fisissorção.

A adsorção química é considerada específica, ou seja, nem todas as superfícies possuem sítios capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. De maneira semelhante nem todas as espécies de adsorvato podem fazer ligações com o sítio ativo presente no adsorvente. A adsorção física, no entanto, é considerada inespecífica (NASCIMENTO et al., 2014). Além disso, a adsorção física também pode ocorrer em toda a superfície do adsorvente, sendo denominada não localizada, enquanto a quimissorção só pode ocorrer nos sítios de adsorção específicos, o que faz com que seja localizada.

Os calores envolvidos na reação também variam bastante. A entalpia na fisissorção pode ser calculada pelo aumento da temperatura de uma amostra com conhecida capacidade calorífica (grandeza que determina a relação entre a quantidade de calor fornecida para um corpo e sua variação de temperatura), e geralmente os valores se situam na faixa de 20 kJ/mol, da mesma ordem que a entalpia da condensação (ATKINS, 2009). A quimissorção apresenta valores de entalpia da ordem de 200 kJ/mol.

De acordo com Claudino (2009), a adsorção física é rápida e reversível e a molécula adsorvida não perde sua identidade, apesar de poder existir distorções por conta da presença da superfície. Na quimissorção há a quebra e formação de ligações e a molécula adsorvida pode ser quebrada por conta da demanda das valências não satisfeitas dos átomos na superfície (ATKINS, 2009). Ainda, a distância entre a superfície e o átomo de adsorvato mais próximo é menor para a quimissorção quando comparada à adsorção física. Segundo Gomide et al. (1980), é possível a formação de várias camadas de moléculas adsorvidas para a fisissorção.

Em termos de velocidade, de acordo com Nascimento et al. (2014), a adsorção física, apesar de ser geralmente rápida, pode se tornar lenta caso o adsorvente seja um material muito poroso. A velocidade na quimissorção está relacionada com a energia de ativação. Se for nula ou muito pequena, a quimissorção pode ocorrer de forma rápida, entretanto, caso seja muito elevada, a velocidade da reação pode ser lenta. A Figura 1, que ilustra o fenômeno da adsorção, apresenta os agentes do processo: o sólido sobre o qual ocorre a adsorção (adsorvente); a substância a ser adsorvida (adsortivo); e as moléculas retidas pela superfície de adsorção (adsorvato).

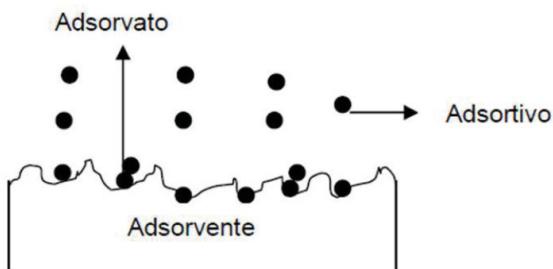


Figura 1. Representação padrão do processo e dos agentes de adsorção

Fonte: ZARADOSNY, L. 2017.

FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo influenciado pelas características do adsorvente e do adsorvato bem como das condições operacionais. Entre as características do adsorvente, podem ser citados a área superficial, distribuição e tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade ou hidrofilicidade do material. As características do adsorvato incluem: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. Por fim, entre as condições operacionais estão pH, temperatura e natureza do solvente (NASCIMENTO et al., 2014).

PROPRIEDADES DO ADSORVENTE E ADSORVATO

Propriedades como porosidade, área superficial específica, volume e distribuição dos tamanhos dos poros, grupos funcionais e natureza do material precursor são fatores fundamentais para o processo adsorptivo (NASCIMENTO et al., 2014).

Quando a taxa de adsorção é dependente do transporte para dentro dos poros do adsorvente, o tamanho da espécie adsorvida se torna fundamental. A polaridade do íon ou molécula é também fator importante, pois é esse o fator que vai determinar a afinidade entre o adsorvato e a superfície. Certos grupos funcionais como, por exemplo: hidroxilos, carboxílicos e aminas presentes na superfície do adsorvente tem muita afinidade por metais (DOMINGUES, 2005).

A adsorção pode ocorrer em dois tipos de interfaces: (1) solução/sólido e (2) gás/sólido. Dependendo das características das forças envolvidas entre o adsorvato e o adsorvente e do valor da energia envolvida, a adsorção pode ser classificada de duas maneiras: (1) adsorção química, denominada quimissorção, e (2) adsorção física, denominada fisissorção.

Na quimissorção o processo irá ocorrer devido a interações intermoleculares fortes, como iônicas e/ou covalentes, com altos valores de entalpia, que fazem com que esse processo seja irreversível. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente, possuindo algumas características como: formação de uma única camada na superfície sólida e fazendo com que haja uma liberação de energia considerável (NASCIMENTO et al., 2014).

Na fisissorção as interações são interações molecular secundárias, interações mais fracas ou interações de dipolos, por exemplo interações de Van der Walls, o que faz com que essas mais baixas variações de entalpia sejam insuficientes para levar à formação de novas interações químicas, o que resulta na não alteração da natureza química das substâncias envolvidas (NASCIMENTO et al., 2014).

No processo, que pode formar diversas camadas sobrepostas, a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta, daí porque a adsorção é utilizada nos processos de separação de compostos de misturas, e também por ser rápida e reversível. O quadro abaixo resume as principais diferenças dos dois processos.

ADSORÇÃO QUÍMICA	ADSORÇÃO FÍSICA
Causada por forças eletrostáticas e ligações iônicas e/ou covalentes	Causada por forças de Van der Walls
Há transferências de elétrons	Não há transferência de elétrons
Fenômeno específico e seletivo	Fenômeno geral para qualquer espécie
A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da adsorção	A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção
Formação de monocamadas	Formação de multicamadas
Instantânea	Lenta ou rápida
Adsorvente modificado na superfície	O adsorvente quase não é afetado
Calor de adsorção = 10 - 200 Kcal/mol	Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol

Quadro 1. Principais diferenças entre adsorção física e química.

Fonte: Adaptado de Teixeira, V.G et al (2001).

A TEMPERATURA

A fisssorção é um processo exotérmico caracterizado por baixas entalpias e de acordo com o Princípio de Le-Chatelier, a reação deve ocorrer mais frequentemente em baixa temperatura e diminuir de acordo com o aumento da mesma. No Princípio de Le-Chatelier, se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma alteração na temperatura dos componentes, a posição do equilíbrio se deslocará no sentido de contrabalancear o efeito da perturbação. No caso da quimissorção, apesar de ser também um processo exotérmico, de início há um aumento em sua extensão, mas tende a diminuir ao alcançar temperaturas mais elevadas (ATKINS, 2009).

Um aumento na temperatura aumenta a energia cinética e mobilidade nas moléculas do adsorvato, o que faz com que aumente a difusão de partículas nos filmes e dentro dos poros, podendo induzir uma mudança na capacidade de adsorção conforme estudo por Jimenez et al. (2004).

Para o acompanhamento do efeito da temperatura sobre o processo de adsorção, são necessários estudos da capacidade de adsorção ao longo do tempo com a variação da temperatura. A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta com o aumento da temperatura e isso pode ser evidenciado na velocidade da reação (ALMEIDA, 2005). A temperatura pode também causar desobstrução nos poros, levando a penetração de molécula maiores (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

O pH E POTENCIAL E CARGA ZERO (PCZ)

Um dos efeitos do pH é a determinação da carga a superfície. Uma vez que os prótons H⁺ e as hidroxilas OH⁻ são íons determinantes em potencial, a capacidade do adsorvente em adsorver esses íons vai determinar a carga superficial de cada partícula, que dependerá, portanto, do pH do meio. Ademais, a superfície dos sítios ativos será carregada positivamente quando associada aos prótons vindo da solução em condições ácidas e será negativamente carregada quando ocorre a perda dos prótons em condições alcalinas. Um índice importante que avalia essa tendência na superfície é chamado ponto de carga zero pH_{PCZ}, que estaria relacionado ao pH medido em que a carga na superfície é nula. Dessa forma, para valores de pH inferiores ao pH_{PCZ}, a carga superficial é positiva, o que favorece a adsorção de ânions. Para valores de pH acima do pH_{PCZ}, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (NASCIMENTO et al., 2014).

O valor da carga na superfície σ pode ser obtido através de titulação com ácidos e bases utilizando-se a Equação 1 (ZHAO; YU; CHEN, 2016):

$$\sigma = [(C_A - C_B + [H^+] + [OH^-])F]/m \quad (1)$$

Onde:

C_A e C_B são, respectivamente, os valores das concentrações de ácido e base adicionados para atingir determinado pH (mol/L);

[H⁺] e [OH⁻] são, respectivamente, os valores das concentrações de H⁺ e OH⁻ medidos (mol/L);

F é a constante de Faraday (96.490 C/mol);

m refere-se a dosagem do adsorvente (g/L).

Zhao et al (2016) mediu a carga na superfície de uma membrana feita com poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) modificada com zircônio, acetato de polivinila (PVAc) e fosfato e os resultados podem ser observados na Figura 1. No estudo, o objetivo era a remoção de íons de chumbo de uma solução aquosa. Estes íons por serem positivos terão maior afinidade por uma superfície negativamente carregada, o que no caso ocorre para valores de pH maiores que pH_{PCZ} = 3,1.

Os efeitos do pH também determinam a distribuição de espécies no adsorvato. Dependendo do pH do meio, a formação de algumas espécies pode ser favorecida em relação a outras. Muitos metais, quando em pH elevado acabam por precipitar, por exemplo. A Figura 2, elaborada por Nascimento et al. (2014), retrata bem como ocorre esse fenômeno. Nesse caso, pode-se observar como as espécies de Cu²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ se distribuem ao longo da faixa de pH. Para o valor de 5,5 observam-se as seguintes distribuições:

Zinco: 92,63% [Zn(H₂O)₆²⁺], 7,17% [ZnR(H₂O)₅⁺]

Cobre: 57% [Cu(H₂O)₆²⁺], 38,85% [CuR(H₂O)₅⁺], 4,15% [CuR₂(H₂O)₄⁺]

Cádmio: 77,10% [Cd(H₂O)₆²⁺], 21,70% [CdR(H₂O)₅⁺]

Dessa forma, tem-se que, para esse valor de pH, 95,85% do cobre, 98,80% do cádmio e 99,79% do zinco estão carregados positivamente o que faz com que tenham maior afinidade por superfícies negativamente carregadas.

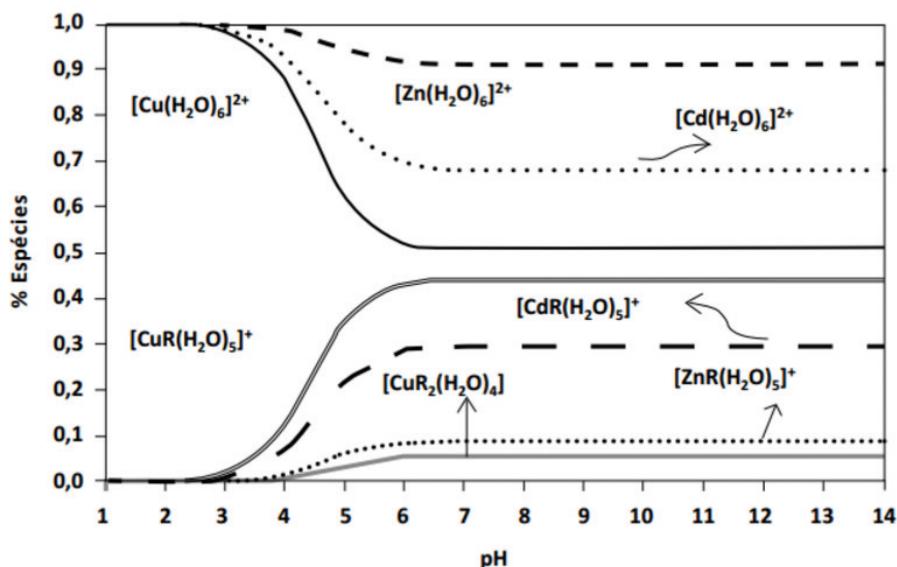


Figura 2. Distribuição das espécies de Cu²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ em relação ao pH

Fonte: Retirado de NASCIMENTO et al., (2014)

As Isotermas de Adsorção

O estudo da adsorção no equilíbrio é importante para a obtenção de informações relevantes acerca do processo de separação. As isotermas de adsorção são modelos que buscam mostrar como varia a concentração das espécies adsorvidas em relação ao que permanece em solução, a temperatura constante (ZHAO; YU; CHEN, 2016).

No processo adsortivo, um líquido com determinado volume (V) contendo um soluto adsorvível (adsorvato) com concentração inicial C_0 é colocado em contato com um sólido com características adsorventes.

Durante o processo, as moléculas ou íons do soluto são transferidas para a superfície do adsorvente e o equilíbrio é alcançado quando a concentração do adsorvato em solução (C_e) permanece constante. As isotermas podem ser obtidas, portanto, testando-se uma massa fixa de adsorvente adicionada a várias soluções com mesmo volume e concentrações iniciais diferentes. Ao alcançar o equilíbrio a concentração C_e e a capacidade de adsorção q_e podem ser obtidas e um gráfico de $q \times C_e$ pode ser determinado. A determinação da capacidade de adsorção do adsorvente, deve ser feita a partir da Equação 2 (NASCIMENTO et al., 2014):

$$qe = [(C_0 - C_e)V]/m \quad (2)$$

Onde:

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg/L);

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

V: volume da solução (L);

m: massa do adsorvente (mg).

A concentração C_e pode ser obtida com a separação da fase líquida do adsorvente e posterior análise para determinação da quantidade de adsorvato restante, o que pode ser realizado através de espectrofotometria ou outros métodos a depender da espécie. Com os valores então traça-se o gráfico. Muitos autores desenvolveram equações para ajustar os dados experimentais de q em relação a C_e .

Entre as mais utilizadas estão as equações de Langmuir e Freundlich, pois ambas são de fácil utilização em que necessitam apenas de dois parâmetros, além de serem capazes de descrever o comportamento dos dados experimentais e prever a capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

A ISOTERMA DE LANGMUIR

Desenvolvida por Irving Langmuir em 1916 para descrever a adsorção de um gás a uma superfície como uma função da pressão do fluido, a isoterma de Langmuir é uma das mais simples, porém é capaz de fornecer informações muito importantes acerca do processo adsorptivo. Sua utilização depende de alguns pressupostos (LARGITTE, 2016):

1. Existe um número definido de sítios;
2. Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
3. Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida
4. A adsorção ocorre em uma monocamada, ou seja, até que toda a cobertura seja atingida;

A equação envolvida no processo pode estar descrita na Equação 3:

$$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

A constante q_{max} representa a capacidade de adsorção máxima do adsorvente. Como Langmuir considerou que cada sítio de adsorção era capaz de se ligar a apenas uma molécula, quando todos os sítios estão preenchidos, uma cobertura de superfície (θ) completa ocorre e q_{max} é atingido. Já a constante K_L está relacionada a afinidade entre adsorvente e adsorvato (WANKAT, 2011). Para o cálculo dos valores dessas constantes pode-se recorrer à forma linearizada dessa fórmula, dada pela Equação 4: $C_e/q_e = 1/q_{max} + K_L/q_{max}^2$ (4)

Graficamente, esta equação irá gerar uma reta e a partir da determinação de seus coeficientes linear e angular, é possível a obtenção de q_{max} e K_L facilmente.

Na Figura 3, pode ser observada uma típica isoterma de Langmuir. Esta isoterma será mais favorável quanto maior for o valor de K_L , pois isso indica uma maior adsorção de moléculas de adsorvato, mesmo em baixas concentrações de equilíbrio (ALVES, 2007).

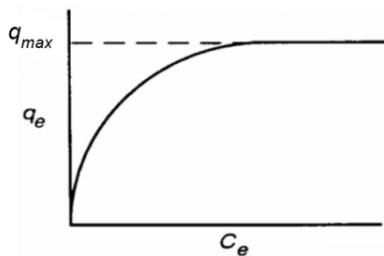


Figura 3. Isoterma de Langmuir típica

Fonte: Retirado de NASCIMENTO et al., (2014)

A Isoterma de Freundlich

O modelo empírico proposto por Freundlich pode ser utilizado e aplicado a superfícies heterogêneas, sistemas não ideais e também para sorção em multicamada. A Equação 5 mostra a isoterma de Freundlich (MCKAY, 1996).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g de adsorvente)

C_e : concentração da solução no equilíbrio (mg/L)

K_F : constante da capacidade de adsorção de Freundlich;

$1/n$: constante relacionada à intensidade da adsorção.

Para a obtenção dos parâmetros, essa equação também pode ser escrita na forma linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (6)$$

Determinando-se, portanto, os coeficientes linear e angular da equação, pode-se obter as constantes K_F e C_e .

Analisando-se os pressupostos enunciados por Freundlich em conjunto com a Equação 5, observa-se que a capacidade de adsorção não alcança um valor máximo e continua crescendo à medida que C_e aumenta. Ao contrário de Langmuir, o autor não considerava que haveria a formação de uma monocamada completa sobre a superfície. No entanto, é fisicamente impossível que a adsorção continue indefinidamente e dessa forma, a isoterma de Freundlich falha para ajustar os dados para altos valores de C_e (NASCIMENTO et al., 2014).

Além disso, Freundlich considerava que a distribuição de energia nos sítios de adsorção não é uniforme, mas sim do tipo exponencial, ou seja, enquanto alguns sítios são altamente energéticos e vão se ligar fortemente ao adsorvato, outros serão menos energéticos e a ligação será fraca (COONEY, 1999).

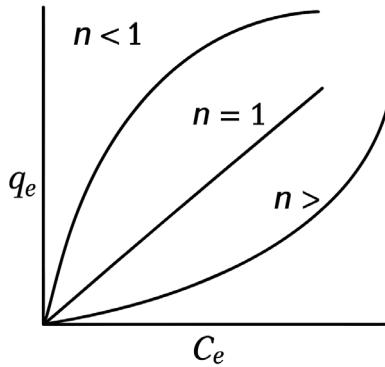


Figura 4. Isoterma de adsorção de Freundlich para diferentes valores de n

Fonte: Retirado de NASCIMENTO et al., (2014).

Conforme pode ser observado na Figura 4, valores de n menores que a unidade ocasionam uma adsorção favorável. Quanto menor o valor de n, maior o valor de 1/n e mais forte é a interação entre adsorvente e adsorvato. Valores de n maiores que a unidade, no entanto, indicam que o adsorvato tem preferência pelo solvente o que ocasiona uma reação desfavorável. Para n = 1, a equação se torna do tipo linear, onde mudanças na concentração de equilíbrio são proporcionais à capacidade de adsorção do adsorvente.

Isotermas de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

A isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET) é muito aplicada para sistemas de equilíbrio entre gás e sólido. Esta equação foi derivada da equação de Langmuir e pode ser escrita como sendo:

$$q_e = [q_s C_{BET} C_e] / [(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]] \quad (7)$$

Em que:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

q_s : capacidade de adsorção teórica em condições de saturação (mg/g)

C_{BET} : constante de isoterma de adsorção BET (L/mg)

C_e : concentração do adsorvato em condição de equilíbrio (mg/L)

C_s : concentração do adsorvato em condição de saturação (mg/L)

A teoria de BET foi desenvolvida para explicar a adsorção em multcamada. Brunauer et al (1938) classificou os vários tipos de curvas de isotermas de adsorção em 5 principais tipos

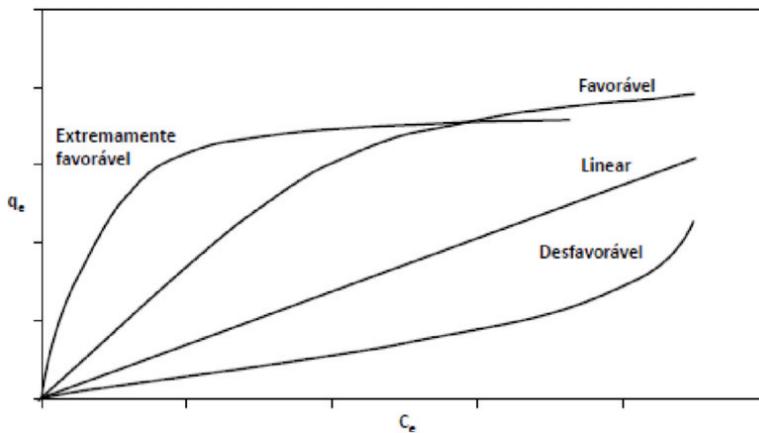


Figura 5. Tipos de adsorção identificados

Fonte: Retirado de NASCIMENTO et al., (2014).

A curva de Tipo 1 se refere à isoterma de Langmuir e está relacionada à adsorção em monocamada. O “plateau” encontrado ao final da curva delimita uma capacidade máxima de adsorção que é obtida após a cobertura e todos os sítios de adsorção. Esse tipo de isoterma é bastante observado em sistemas compostos por sólidos microporosos como na adsorção de oxigênio em carvão (DO, 1998).

A curva do Tipo 2 é a típica curva relacionada ao modelo de BET. Inicialmente a adsorção ocorre de modo a formar uma camada, mas se a concentração (ou pressão, no caso de gases) for alta o suficiente, múltiplas camadas podem ser obtidas (SING, 2001). O fenômeno da adsorção em múltiplas camadas pode ser observado na Figura 6.

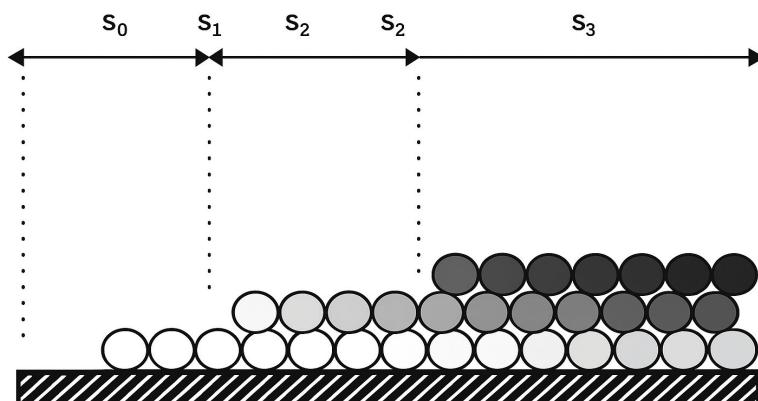


Figura 6. Fenômeno de adsorção em múltiplas camadas.

Fonte: Adaptado de DO, (1998)

A curva do Tipo 3 representa uma adsorção não favorável. É comum na adsorção de vapor de água em carvão. Para baixas pressões, a natureza hidrofóbica do carvão não permite uma adsorção favorável, porém em pressões altas o suficiente, a adsorção acaba ocorrendo por meio da condensação capilar, que ocorre quando a adsorção nos poros ocorre da forma de vapor para a forma líquida (DO, 1998).

As curvas de Tipo 4 e 5 não podem ser obtidas através da equação de BET. Essas curvas são muito semelhantes às curvas do Tipo 2 e 3, mas em ambos os casos existem um *plateau* ao final que indica um limite ao processo de adsorção. Esse limite se dá por conta do volume finito encontrado em materiais porosos. Um exemplo poderia ser, novamente, a adsorção de água em carvão, que se observado o experimento até a completa hidratação do sólido, apresentaria isoterma do Tipo 5 (BASU et al., 2006).

Ebadi et al. (2009) avalia que existem diversos trabalhos que buscam aplicar a isoterma de BET para sistemas sólido-líquido, porém isso pode trazer alguns problemas dependendo de como os dados são aplicados na equação. Os autores nesse caso propõem o uso da equação para sistemas líquidos:

$$q_e = (q_{\max})[K_s C_e / (1 - K_L C_e)(1 - K_s C_e)] \quad (8)$$

Em que:

K_s : constante de equilíbrio de adsorção para a primeira camada;

K_L : constante de equilíbrio de adsorção para camadas subsequentes;

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção;

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio

É interessante notar que no caso de adsorção em monocamada, com $K_L = 0$, a equação pode ser reduzida à equação de Langmuir. Outro fator importante está relacionado ao fato de que essa equação possuir três graus de liberdade (K_s , K_L e q_{\max}) e, portanto, não pode ser linearizada (EBADI, 2009).

A Isoterma de Dubinin-Radushkevich

O modelo de por Dubinin-Radushkevich (COULSON, 2000) é usado para representar mecanismos de adsorção heterogêneos, não tão comum como os citados anteriormente. Essa é uma isoterma semelhante ao modelo de Langmuir, mas ela passa a associar superfícies homogêneas ou energia potencial constante. A equação, na sua forma não linear, é dada pelas equações 9 e 10:

$$q_{eq} = q_m (e^{-k\varepsilon^2}) \quad (9)$$

$$\ln q_{eq} = \ln q_{\max} (-K \varepsilon^2) \quad (10)$$

Sendo o potencial representado por ε ; q_{\max} é a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama; e K é a constante de adsorção associada à energia de adsorção do modelo de Dubinin-Radushkevich. O potencial pode ser obtido através da equação 11.

$$\varepsilon = RT \left(1 + \frac{1}{c_{eq}}\right) \quad (11)$$

Em que R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol K}$) e T é a temperatura da medida em Kelvin ($25^\circ\text{C} = 298,13 \text{ K}$). Usando o modelo de Dubinin-Radushkevich, pode-se calcular ainda a energia de adsorção E (kJ/mol), por meio da equação 12.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (12)$$

A Cinética de Adsorção

O processo de adsorção envolve três etapas, conforme pode ser visto na Figura 7. Na primeira, chamada de transferência de massa externa, há a difusão de partículas do adsorvato para a superfície do adsorvente através do fluido. Em seguida, ocorre a difusão interna do adsorvato pelos poros para os sítios de adsorção e por fim, a adsorção em si (LARGITTE, 2016). Os modelos cinéticos existentes se baseiam na prerrogativa de que uma dessas etapas será o fator determinante, ou seja, será o que vai limitar a taxa de reação.

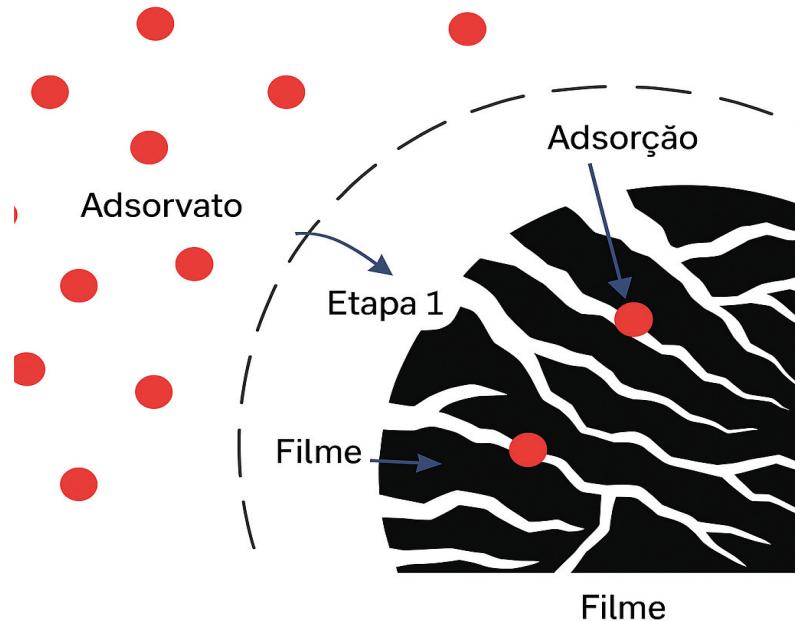


Figura 7. Etapas do processo de adsorção

Fonte: Adaptado de TAN e HAMEED, (2017).

Vários são os fatores que podem influenciar a velocidade da adsorção como temperatura, pH, intensidade iônica, tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros, concentração inicial do adsorvato e agitação (NASCIMENTO et al., 2014).

O MODELAMENTO MATEMÁTICO VS OS DADOS EXPERIMENTAIS

A de material adsorvido por grama de compósito, bem como a porcentagem da concentração de material adsorvido foram calculadas por meio das equações 13 e 14, respectivamente. Para quantificar os valores de material removido e %, foram utilizadas as equações.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (13)$$

$$ads(\%) = \frac{q_t}{q_{max}} \times 100 \quad (14)$$

Sendo q_t a massa de corante adsorvida (mg/g); m, a massa da amostra imersa na solução; V, o volume da solução adsorvente; q_{max} , a quantidade máxima de corante adsorvido; e C_0 e C_t , as concentrações iniciais dos contaminantes nas soluções, após um determinado tempo de adsorção, respectivamente.

Experimentalmente, Para a análise de processos de adsorção e dessorção, diversas técnicas da química analítica podem ser empregadas. A espectroscopia UV-Vis é amplamente utilizada para quantificar a concentração do adsorvato em solução antes e após a adsorção. A espectroscopia no infravermelho (FTIR) permite identificar os grupos funcionais envolvidos nas interações superficiais. Técnicas como TGA avaliam a estabilidade térmica e a quantidade de material adsorvido, enquanto cromatografia (GC, HPLC) e ICP-OES ou AAS são úteis para a identificação e quantificação de espécies orgânicas ou metálicas, respectivamente.

A análise BET fornece dados sobre área superficial e porosidade dos adsorventes, fundamentais para compreender sua capacidade adsorptiva. Microscopia eletrônica (SEM/TEM), frequentemente associada à análise EDS, revela alterações morfológicas e composição elementar. Técnicas como XPS permitem a investigação da composição química da superfície e estados de oxidação. Por fim, medidas de pH, condutividade e ponto de carga zero (pH_{PCZ}) auxiliam na compreensão das condições de superfície e no mecanismo de adsorção. O que será apresentado em trabalhos futuros.

Evidentemente, para um melhor entendimento de como ocorre o processo de adsorção das membranas, é necessária uma melhor interpretação por meio dos modelos cinéticos, apresentado anteriormente. Além disso, nos estudos de adsorção, é comum aplicar modelos matemáticos que descrevem tanto o equilíbrio quanto a cinética do processo. As isotermas de adsorção são utilizadas para representar como o adsorvato se distribui entre a fase líquida e a superfície do adsorvente em equilíbrio, a uma temperatura constante.

Os modelos são empregados em sistemas com características mais complexas. Já os modelos cinéticos descrevem a velocidade com que o processo de adsorção ocorre ao longo do tempo. Os mais comuns são os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O primeiro é geralmente associado a processos de adsorção física, mais rápidos e com interações mais fracas, enquanto o segundo costuma representar melhor processos de adsorção química, que envolvem ligações mais fortes e mecanismos mais lentos. Esses modelos são chamados de “pseudo” porque, embora matematicamente semelhantes às equações cinéticas de reações químicas de primeira ou segunda ordem, servem apenas como aproximações empíricas e não necessariamente refletem os mecanismos moleculares reais envolvidos na adsorção que é apresentado a seguir.

O MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

Desenvolvido por Lagergren em 1898, o modelo de pseudo-primeira ordem é dado pela Equação 15:

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (15)$$

Onde

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

q_e : quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

q_t : quantidade adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (mg/g)

A Equação 14 pode ser linearizada com sua integração seguida pela aplicação das condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$ quando $q_t = q_e$, $t = t$, o que gera a Equação 16:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (16)$$

Dessa forma o valor de k_1 pode ser determinado a partir do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Ho e McKay (1999) relatam que a equação de Lagergren não se aplica bem a todo o tempo de contato, sendo mais bem utilizada entre 20 a 30 minutos iniciais.

O Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem obedece a Equação 16 (HO e McKay, 1999):

$$dq/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Onde k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem. Integrando-se a Equação 17 para as condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$ quando $q_t = q_e$, $t = t$, e rearranjando a mesma para sua forma linear, tem-se:

$$t/q_t = 1/[k_2 q_e^2] + t/[q_e] \quad (18)$$

Dessa forma, q_e pode ser determinado através do coeficiente angular do gráfico e de t/qt versus t , enquanto k_2 pode ser determinado através do coeficiente linear.

Segundo Ho e McKay (1999), o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta a vantagem de não necessitar a determinação prévia da capacidade de adsorção no equilíbrio q_e , o que muitas vezes precisa ser determinado experimentalmente. Ainda, a equação se aplica bem a todo o tempo de contato e está de acordo com a suposição de que a quimissorção é a etapa que controla a taxa de adsorção, sendo estes um dos desafios desta tecnologia, o que é abordado a seguir.

Aplicação de Adsorventes de Baixo Custo

A crescente presença de compostos orgânicos em ambientes aquáticos e terrestres representa um desafio significativo para a saúde ambiental e humana. Substâncias como pesticidas, corantes industriais, hidrocarbonetos aromáticos, solventes clorados e fármacos de uso contínuo são frequentemente detectadas em solos, rios, lagos e aquíferos, mesmo após tratamento convencional (UNEP, n.d.).

Esses compostos, muitas vezes classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP's), são resistentes à degradação natural, apresentam alta toxicidade e acumulam-se nos organismos vivos. Seu impacto pode afetar processos ecológicos vitais e resultar em efeitos crônicos na saúde, como desregulação endócrina, mutações genéticas, danos hepáticos e risco aumentado de certos tipos de câncer (WHO, 2004).

A ingestão de água contaminada, o consumo de alimentos irrigados com efluentes e a exposição direta em áreas agrícolas são as principais rotas de contaminação humana. Em ambientes urbanos, a presença de solventes orgânicos voláteis (VOC's) em sistemas de ventilação e fontes de abastecimento é igualmente preocupante (FOO & HAMEED, 2010). Como alternativa viável e sustentável para mitigar essa contaminação, o uso de adsorventes de baixo custo tem se destacado.

Esses materiais, geralmente abundantes, recicláveis e acessíveis, apresentam alta capacidade de remoção de contaminantes orgânicos por meio do processo de adsorção — a fixação de moléculas na superfície do material (CRINI & LICHTFOUSE, 2019).

A seguir o Quadro apresenta uma sequência de trabalhos que refutam diferentes materiais bem como sua aplicação na tecnologia de adsorção. Esses trabalhos tratam especificamente da aplicação de materiais como argilas, carvões ativados, zeólitas, entre outros, para tratamento de águas ou efluentes contaminados.

Referência	Material/Adsorvente Utilizado	Contaminante(s)	Tipo de Aplicação
ALMEIDA, 2005	Lutito barro branco	Azul de metileno (corante)	Adsorção em solução aquosa
ALTIN et al., 1999	Montmorilonita	Pb ²⁺ e Cd ²⁺	Adsorção em sistema de fluxo
ALVES, A. C. M., 2007	Carvão ativado	Cobre e chumbo	Tratamento de efluentes
ALVES, F. C., 2013	Argilas naturais	Verde malaquita (corante)	Adsorção em soluções
ARAUJO et al., 2013	Argila calcinada	Ni ²⁺ e Zn ²⁺	Leito fixo (adsorção em coluna)
BHATTACHARYYA & GUPTA, 2006	Caulinita e montmorilonita (modificadas)	Cu ²⁺	Adsorção em meio aquoso
DIAS, G.C., et al (2025a); DIAS, G.C., et al (2025b); DIAS, G.C.,(2024)	Nanofibras Poliméricas/Óxido de Grafeno Reduzido	Azul de Metileno e Rodamina	Adsorção em meio aquoso e etanoico
DOGAN et al., 2006	Sepiolita	Maxilon blue GRL (corante)	Adsorção cinética
DOMINGUES, 2005	Cortiça (produto natural)	Pesticidas piretróides	Adsorção em águas
FU & WANG, 2011	Diversos adsorventes	Metais pesados	Revisão de técnicas
GUNATILAKE, 2015	Diversos	Metais pesados	Revisão de métodos
HO & MCKAY, 1999	Resíduo vegetal (pith)	Corante (não especificado)	Biossorção
IJAGBEMI et al., 2009	Montmorilonita	Metais pesados	Caracterização e adsorção
JIANG et al., 2010	Caulinita natural	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	Adsorção em soluções
JIMENEZ et al., 2004	Zeólita natural (escolecita)	Metais pesados	Adsorção com variação de pH e Temperatura
KAUR et al., 2013	Resíduos agrícolas	Corantes diversos	Revisão de adsorção
KRSTIĆ et al., 2018	Diversos	Cu ²⁺	Revisão de adsorventes
KURNIAWAN et al., 2006	Adsorventes de baixo custo	Metais pesados	Comparação de eficiência
NASCIMENTO et al., 2014	Diversos	Contaminantes diversos	Livro técnico sobre adsorção
SILVA JR et al., 2017	Carvão ativado de vegetal	Cu ²⁺ em cachaça	Adsorção experimental
SILVA, R. P., 2010	Vermiculita	Metais pesados	Adsorção em efluente sintético

Quadro 2. Artigos e trabalhos que apresentam materiais para aplicação na remoção de contaminantes (como metais pesados e corantes) por adsorção ou técnicas similares.

Dentre os adsorventes mais estudados estão o carvão ativado de resíduos agrícolas, como casca de coco, bagaço de cana, casca de arroz e serragem; argilas modificadas, como bentonita e montmorilonita; e até biomassas carbonizadas, como turfa e casca de banana. Esses materiais, quando tratados termicamente ou quimicamente, ganham propriedades de alta porosidade e afinidade química com os poluentes (KURNIAWAN ET AL., 2006).

A adsorção é vantajosa por ser simples, de baixo custo operacional, eficiente em baixas concentrações de contaminantes e adaptável a diferentes escalas de aplicação. Estudos mostram que alguns adsorventes alternativos conseguem remover até 90% de compostos como corantes têxteis e pesticidas em testes laboratoriais, com potencial para ampliação em sistemas de tratamento reais (KAUR ET AL., 2013).

Além disso, a utilização de resíduos para produção de adsorventes contribui para a valorização de subprodutos agroindustriais, promovendo a economia circular e reduzindo impactos ambientais duplos — tanto pela poluição hídrica quanto pela disposição inadequada de resíduos sólidos. Apesar das vantagens, desafios como a regeneração do material, a seletividade em sistemas com contaminantes múltiplos e a eficiência em fluxos contínuos ainda demandam mais pesquisa. No entanto, o avanço na funcionalização química e no uso de técnicas híbridas (adsorção combinada com fotocatálise ou filtração por membranas) tem ampliado a eficácia dessas soluções (CRINI & LICHTFOUSE, 2019).

Portanto, o uso de adsorventes de baixo custo representa uma alternativa promissora, sustentável e acessível para o controle da contaminação por compostos orgânicos. Sua implementação, aliada a políticas de incentivo, educação ambiental e desenvolvimento tecnológico, pode contribuir significativamente para a proteção de recursos hídricos e da saúde pública (KURNIAWAN ET AL., 2006; FOO & HAMEED, 2010).

CONSIDERAÇÕES

Adsorção é um processo amplamente estudado e aplicado em diversas áreas da ciência, especialmente no tratamento de efluentes, purificação de água, controle ambiental e até na indústria farmacêutica. Os avanços na compreensão dos mecanismos de adsorção, aliados ao desenvolvimento de novos materiais, têm ampliado as possibilidades de aplicação dessa técnica, tornando-a cada vez mais eficiente, seletiva e sustentável.

Dentro desse contexto, os materiais poliméricos vêm se destacando como adsorventes promissores, graças à sua versatilidade estrutural, baixo custo e facilidade de modificação química. A incorporação de grupos funcionais específicos, bem como a formação de compósitos e aerogéis, possibilita a criação de superfícies com alta área específica, elevada porosidade e boa estabilidade mecânica, características ideais para processos de adsorção.

Os aerogéis poliméricos, em especial, representam uma inovação significativa no campo dos materiais adsorventes. Devido à sua estrutura tridimensional altamente porosa e densidade extremamente baixa, esses materiais oferecem vantagens como alta capacidade de adsorção, seletividade e regenerabilidade. Além disso, a possibilidade de produção a partir de fontes renováveis, como a celulose e outros polímeros naturais, reforça o apelo ambiental e sustentável dessas tecnologias.

Outro ponto relevante discutido foi a interação entre polímeros e materiais inorgânicos, como óxidos metálicos e argilas, na formação de compósitos híbridos. Essas combinações têm mostrado desempenho superior na remoção de contaminantes, incluindo corantes, metais pesados e compostos orgânicos, demonstrando a importância da sinergia entre os componentes para otimização do processo de adsorção.

Apesar dos avanços, ainda existem desafios a serem superados, como o controle da morfologia dos materiais, a estabilidade química em ambientes complexos e a viabilidade de produção em escala industrial. A pesquisa contínua e o desenvolvimento de técnicas mais eficazes e sustentáveis são fundamentais para que os materiais adsorventes poliméricos possam alcançar seu pleno potencial em aplicações ambientais e industriais.

Em suma, os materiais poliméricos, especialmente os aerogéis e compósitos híbridos, apresentam-se como alternativas promissoras e sustentáveis para processos de adsorção. O aprofundamento das investigações nessa área permitirá o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes e adaptadas às demandas atuais, contribuindo significativamente para a mitigação de problemas ambientais e para o avanço da ciência dos materiais.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metíleno como modelo.** 2005. 179 f. tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

ALMEIDA, E. J. R., DILARRI, G., CORSO, C.R. (2017). **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.** Disponível em: <http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>. Acesso em 21 de agosto de 2018.

ALTIN, O.; OZBELGE, O. H.; DOGU, T. Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite: I. Experimental. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 12, p. 1131-1138, 1999.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2007.

ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorvente para a remoção do corante verde malaquita.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Lavras, 2013.

ALVES, SR., OLIVEIRA-SILVA, J. J. (2003) Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. In: PERES, F., and MOREIRA, JC., orgs. É veneno ou é remédio? *Agrotóxicos, Saúde e Ambiente* [on-line]. Rio de Janeiro: Editora FIO CRUZ. Disponível em: <http://books.scielo.org/id/sg3mt/pdf/pe-res-9788575413173-09.pdf>. Acesso em: 18 de agosto de 2018.

ANÍBAL F. (2013). **Uso de agrotóxico sobe 20% no Paraná.** Disponível em: <https://www.gazetadopovo.com.br/vida-e-cidadania/uso-de-agrotoxico-sobe-20-no-parana-53wcz680hhb0riz9wavyur7y/>. Acesso em: 18 de agosto de 2018.

ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and analysis of porosity and pore structures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 80, n. 1, p. 61-164, 2015.

ARAUJO, A. L. P. de et al. Adsorção de Ni²⁺ e Zn²⁺ em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. *Cerâmica*, São Carlos, v. 59, p.382-388, 2013.

ATKINS, P. *Physical Chemistry*. New York: W.H. Freeman and Company, 2009.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Toxicological Profiles (VOCs, Pesticides, PAHs)*.

AZEVEDO, S. et al. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 27, n. 3, p. 618-624, 2003.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Separation and purification Technology*, v. 50, n. 3, p. 388-397, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAETANO, F. **Laudo aponta que água do Rio Tietê em Pereira barreto está adequada para banho após diminuição no número de algas.** G1 TV TEM. [S.I.], 15 dez. 2018. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/sao-jose-do-rio-preto-aracatuba/noticia/2018/12/15/laudo-aponta-que-agua-do-rio-tiete-em-pereira-barreto-esta-adequada-para-banho-apos-diminucao-no-numero-de-algas.ghtml>. Acesso em: 24 set. 2019.

CARNEIRO, P. A.; UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 694-699, 2010.

CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science* n.204 (2014) p.35–56.

CIÊNCIAS AMBIENTAIS JORNAL FAPESP (2018) **Poluição por metais pesados atinge vida marinha remota, mostra estudo.** Disponível em: <<https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-ambientais/poluicao-por-metais-pesados-atinge-vida-marinha-remota-mostra-estudo/>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999. 68

CRINI, G., & LICHTFOUSE, E. (2019). *Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment.* *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>

COULSON, S. R. et al. Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 12, n. 7, p.2.031-2.038. 2000.

DIAS, G. C.; TANAKA, F. C. ; SANCHES, A. O. ; MARASCHIN, T. G. ; BASSO, N. R. S. ; SANTOS, M C ; MALMONGE, L.F. . CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MEMBRANAS DE PVDF/RGO PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM MEIO ETANOICO. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 26, p. 33-51, 2025.

DIAS, G. C.; SANCHES, A. O. ; MARASCHIN, T. G. ; BASSO, N. R. S. ; SANTOS, M. C. ; Malmonge L.F. . ESTUDOS CINÉTICOS PARA MEMBRANAS DE PVDF COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO OBTIDAS PELA TÉCNICA DE AEROGRAFIA. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 26, p. 52-68, 2025.

DIAS, GABRIEL DA CRUZ; AGOSTINI, DEUBER LINCON DA SILVA ; TANAKA, FABRÍCIO CERIZZA ; AOUADA, FAUZE AHMAD ; SANCHES, ALEX OTÁVIO ; DOS SANTOS, MIRIAN CRISTINA ; MALMONGE, LUIZ FRANCISCO . PVDF/RGO membranes and the potential of adsorption technology: rhodamine dye removal. **CONTRIBUCIONES A LAS CIENCIAS SOCIALES**, v. 17, p. e5173-21, 2024.

DIAS, G. C.; TANAKA, F. C. ; MALMONGE, LUIZ F. . EFEITOS DAS CONTAMINAÇÕES DE CORPOS HÍDRICOS ORIUNDOS DA ATIVIDADE INDUSTRIAL E AGRICULTURA. **REVISTA AUGUSTUS (UNISUAM. ONLINE)**, v. 24, p. 117-133, 2019.

DILLON, D. R. et al. On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride– nanoclay nanocomposites. **Polymer**, London, v. 47, n. 5, p.1678-1688, fev. 2006.

DO, D. D. et al. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial college press, 1998.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

EBADI, A. MOHAMMADZADEH, J. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**, v. 15, p. 65-73, 2007.

ECODEBATE (2012). Pesquisadores avaliam impactos provocados pela presença de corantes em rios e córregos do Estado de São Paulo. **Redação/EcoDebate**. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2012/06/28/pesquisadores-avalam-impactos-provocados-pela-presenca-de-corantes-emrios-e-córregos-do-estado-de-sao-paulo/> Acesso em: 11 de agosto de 2022.

FOO, K. Y., & HAMEED, B. H. (2010). *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. **Chemical Engineering Journal**, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

FU, F., & WANG, Q. (2011). *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. **Journal of Environmental Management**, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

GAETKE, L. M.; CHOW-JOHNSON, H. S.; CHOW, C. K. Copper: toxicological relevance and mechanisms. **Archives of toxicology**, v. 88, n. 11, p. 1929-1938, 2014.

GARBIN, R.; BOGUSZ, S.; MONTANO, M. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, 2005.

GOMES, P.V.S., FELÍCIO C. S., PEREIRA, K, F, MELO, V. L. (2010) **Poluição do solo causada pelo uso excessivo de agrotóxicos e fertilizantes – zona rural, viçosa – MG.** Disponível em: <<http://www.cbcn.org.br/simposio/2010/palestras/agrotoxicos.pdf>>. Acesso em: 18 de agosto de 2018

GU, A.; LIANG, G. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nano-composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 2, p.383-391, 2003

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. (2000). Corantes Têxtil. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 71-78. 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/jqn/a/Hn6J5zNqDxVJwX495d4fnLL/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.

GUIHERME, G. K. S., SANTOS, M. C. M., SANTOS, G. L., SANTOS, C. P.F. (2021) Estudo de adsorção dos corantes têxtil Azul de Metileno e violeta brilhante remazol por casca de arroz. **VI Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**. Disponível em: https://editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2021/TRABALHO_EV161_MD1_SA101_ID1539_29092021184938.pdf Acesso em: 11 de agosto de 2022.

GUNATILAKE, S. K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. **Journal of Multi-disciplinary Engineering Science Studies**, v.1, p. 12-18, 2015.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of trace elements in medicine and biology**, v. 19, n. 2-3, p. 125-140, 2005.

HIRSCHINGER, J. et al. Chain dynamics in the crystalline α -phase of poly (vinylidene fluoride) by two-dimensional exchange deuteron NMR. **Macromolecules**, v. 24, n. 9, p. 2428-2433, 1991.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999.

IBAMA/Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do decreto nº4072/2002.

IJAGBEMI, C. O. BAEK, M.; KIM, D. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous materials**, v. 166, n. 1, p. 538-546, 2009.

JAISHANKAR, M. ET AL. (2014). *Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals*. **Interdisciplinary Toxicology**, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>

JIANG, J.-Q.; ZENG, Z.; PEARCE, P. Preparation and use of modified clay coagulants for wastewater treatment. **Water, air, and soil pollution**, v. 158, n. 1, p. 53-65, 2004.

JIANG, M. et al. Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 33-39, 2010.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JORNAL NACIONAL (2018). **Algodão brasileiro ganha qualidade e é disputado no mercado internacional**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2018/08/10/algodao-brasileiro-ganha-qualidade-e-e-disputado-no-mercado-internacional.ghtml>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.

KANG, G.; CAO, Y. Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 145-165, 2014.

KAUR, S., RANI, S., & MAHAJAN, R. K. (2013). *Adsorptive removal of dyes from aqueous solution using agricultural waste materials: A review*. **Journal of Environmental Management**, 128, 1031–1045. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.009>

KRSTIĆ, V.; UROŠEVOĆ, T.; PEŠOVSKI, B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 273-287, 2018.

KÜMMERER, K. (2009). *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges*. **Journal of Environmental Management**, 90(8), 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO, W. H., & BABEL, S. (2006). *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewater laden with heavy metals*. **Science of the Total Environment**, 366(2-3), 409–426. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>

LARGITTE L.; PASQUIEUR, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v.109, p. 495-504, 2016.

LEGNAIOLI, S. (2017). **Impactos ambientais das fibras têxteis e alternativas**. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/5810-impacto-ambiental-das-roupas> Acesso em 21 de agosto de 2018.

LEITE, R. P. (2020). O verdadeiro custo da cor: O impacto dos corantes têxteis nos sistemas de água. **Textile Industry**. <https://textileindustry.ning.com/forum/topics/o-verdadeiro-custo-da-cor-o-impacto-dos-corantes-t-xteis-nos>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.

LEMUS M, R. et al. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Vitae**, v. 18, n. 3, p. 325-334, 2011.

LIU, F. HASHIM, N. LIU, Y. ABED, M. LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 1-27, 2011.

LOVINGER, A. J. **Developments in Crystalline Polymers**. London: Applied Science Publishers, 1982.

MARIA DE LIMA, J. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 845-848, 2009.

MATHLOUTHI, M.; ROGE, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 61-71, 2003.

MCKAY, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MITTER, E. K. **Corantes da Indústria Têxtil: Impactos e Soluções**. Jornal Biosfera. Disponível em: <http://www1.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html> Acesso em 21 de agosto de 2018.

MONTAGNER, C. C., JARDIM, W. F. SPATIALAND Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal Brazilian Chemical. Soc.**, Vol. 22, No. 8, 1452-1462, 2011

MUNARI, S. BOTTINO, A. CAPANNELLI, G. Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 16, p. 181-193, 1983.

MUNIRASU, S. et al. Intrinsically superhydrophobic PVDF membrane by phase inversion for membrane distillation. **Desalination**, v. 417, p. 77-86, 2017.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, C. (2018). **Metais pesados, hormônios e agrotóxicos estão na água que chega às torneiras**. Disponível em: <https://www.redebrasiltatual.com.br/saude/2018/03/esgoto-hormonios-metais-pesados-e-agrotoxicos-estao-em-amostras-de-agua-que-chega-as-torneiras>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.

OLIVEIRA, R. L.; ANDERSON, M. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZOCOLO, G. J.; ZANONI, M. V. B. Assessment of By-Products Of Chlorination And Photoelectrocatalytic Chlorination Of An Azo Dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 205, p. 1-9, 2012.

OYEKANMI, A. A., AHMAD, A., HOSSAIN, K., RAFATULLAH, M. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid treated banana peel: Response surface methodology, kinetics and isotherm studies. **PLoS ONE** v. 14n. 5. P.1-20. 2019.

Pal, A., Gin, K. Y.-H., Lin, A. Y.-C., & Reinhard, M. (2010). *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review*. **Science of The Total Environment**, 408(24), 6062–6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>

PENG, B. et al. Facile surface modification of PVDF microfiltration membrane by strong physical adsorption of amphiphilic copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3112-3121, 2013.

PODESTÀ, I. (2017). **Ano excepcional na produção agrícola brasileira (2017)**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/ano-excepcional-na-producao-agricola-brasileira>> Acesso em: 21 de agosto de 2018.

PORTRARIA 2.914/2011. Disponível em <<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/ppt291412122011.html>> Acesso em 21 de agosto de 2018

REVISTA CASA E JARDIM G1 (2018). **12 doenças que podem ser causadas por agrotóxicos**. Disponível em: <https://revistacasaejardim.globo.com/Casa-e-Comida/noticia/2018/08/12-doencas-que-podem-ser-causadas-por-agrotoxicos.html>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.

REVISTA DIGITAL ADNORMAS (2020). Os corantes alergênicos e cancerígenos em materiais têxteis. **Redação/Revista Digital Adnormas**. Disponível em: <https://revistaadnormas.com.br/2019/10/29/os-corantes-alergenicos-e-cancerigenos-em-materiais-texteis>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.

RICHARDSON, S. D., & TERNES, T. A. (2011). *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues*. **Analytical Chemistry**, 83(12), 4614–4648. <https://doi.org/10.1021/ac200915r>

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, S. (2014). **Os impactos ambientais decorrentes da cadeia produtiva têxtil**. Disponível em: <<https://portogente.com.br/noticias/meio-ambiente/82179-os-impactos-ambientais-decorrentes-da-cadeia-produtiva-textil>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.

SILVA JR, B. F. et al. Preparação do carvão ativado a partir do carvão vegetal e sua avaliação no processo de adsorção do cobre presente em cachaça artesanal. 2017.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010

SING, K.. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 3-9, 2001.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy metal toxicity and the environment. In: **Molecular, clinical and environmental toxicology**. Springer, Basel, 2012. p. 133-164.

TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C. G., PATLOLLA, A. K., & SUTTON, D. J. (2012). **Heavy metal toxicity and the environment**. EXS, 101, 133–164 https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**.

VASCONCELLOS, M. C.; PAGLIUSO, D.; SOTOMAIOR, V. S. Fitorremediação: Uma proposta de descontaminação do solo. **Estudos de Biologia**, v. 34, n. 83, 2012.

VELASCO, C. (2018). **Saneamento avança, mas Brasil ainda joga 55% do esgoto que coleta na natureza, diz estudo**. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/saneamento-avanca-mas-brasil-ainda-joga-55-do-esgoto-que-coleta-na-natureza-diz-estudo.html> Acesso em 21 de agosto de 2018.

VELI, S.; ALYÜZ, B.. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of hazardous materials**, v. 149, n. 1, p. 226-233, 2007.

WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2011.

WHO – World Health Organization. **Copper in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality**. 2004.

ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/zeólita obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução para remoção de metais**. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências dos Materiais, Unesp, Ilha Solteira, 2017.

ZHAO, D.; YU, Y.; CHEN, J. Treatment of lead contaminated water by a PVDF membrane that is modified by zirconium, phosphate and PVA. **Water research**, v. 101, p. 564-573, 2016.