

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

GEÓRGIA RODRIGUES MACHADO

IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUO CERVEJEIRO EM CÁPSULAS DE ALGINATO DE SÓDIO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM MEIO

AQUOSO

**LAGES
2024**

GEÓRGIA RODRIGUES MACHADO

IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUO CERVEJEIRO EM CÁPSULAS DE ALGINATO DE SÓDIO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM MEIO AQUOSO

Trabalho de conclusão apresentado ao curso de Ciências Ambientais do Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV), da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Ciências Ambientais.

Orientador (a): Dra. Viviane Trevisan

**LAGES
2024**

Machado, Geórgia Rodrigues

Imobilização de Resíduo Cervejeiro em Cápsulas de Alginato de Sódio e sua Aplicação na Adsorção de Cádmio e Chumbo em Meio Aquoso / Geórgia Rodrigues Machado. -- 2024.

113 p.

Orientadora: Viviane Trevisan

Coorientador: Everton Skoronski

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Lages, 2024.

1. Biossorvente. 2. Remediação da Água. 3. Adsorção. 4. Resíduo Cervejeiro. I. Trevisan, Viviane . II. Skoronski, Everton. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. IV. Título.

GEÓRGIA RODRIGUES MACHADO

IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUO CERVEJEIRO EM CÁPSULAS DE ALGINATO DE SÓDIO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM MEIO AQUOSO

Trabalho de conclusão apresentado ao curso de Ciências Ambientais do Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV), da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Ciências Ambientais.

Banca Examinadora:

Orientador: _____

(Prof^a Dra. Viviane Trevisan)
Universidade do Estado de Santa Catarina CAV/UDESC

Membro 1: _____

(Prof^a Dra. Jeane de Almeida do Rosário)
Universidade do Estado de Santa Catarina UDESC/CAV

Membro 2: _____

(Prof^o Dr. Maurício Alves Motta Sobrinho)
Universidade Federal de Pernambuco-UFRPE

Lages, 31 de julho de 2024.

RESUMO

Atividades industriais buscam cada vez alcançar produção mais limpa de seus produtos, em prol da diminuição de contaminantes no meio ambiente. Portanto, a reutilização de resíduos industriais em processos de tratamento de água torna-se uma saída para baratear o tratamento e reutilizar recursos. Desta forma avaliou-se a viabilidade do uso de resíduo cervejeiro como adsorvente para remoção dos metais Cádmio e Chumbo. As imagens e dados obtidos através da análise do material adsorvente impregnado por alginato revelaram baixo valor de porosidade, sendo desfavorável ao processo de adsorção. A adsorção de Cádmio obteve uma capacidade de adsorção de 4,41 mg/g para o Cádmio e 4,56 mg/g para o Chumbo, a adsorção seguiu o modelo matemático de Freundlich com R^2 de 0,94 para Cádmio e 0,992 para Chumbo, sugerindo sítios de adsorção heterogêneos nas cápsulas. O estudo cinético revelou que o Chumbo obteve estabilidade de adsorção em 60 minutos e 180 minutos para o Cádmio para ambos os metais. Os dados revelaram um melhor ajuste de taxa cinética para o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, apresentando coeficiente de correlação R^2 de 0,94 para ambos os metais. Os dados obtidos apontaram que para o Cádmio o melhor valor para sorção para o pH foi de 3 a uma temperatura de 55°C, alcançando um tratamento com reutilização das cápsulas em 12 ciclos. Para o Chumbo o pH ideal para adsorção foi de 3, à uma temperatura de 45°C, alcançando 6 ciclos de adsorção. Observou-se também que a concentração inicial do adsorvente foi um fator importante para a adsorção, alcançando maiores valores de capacidade de adsorção em concentrações maiores, para ambos os contaminantes. O modelo de Thomas para fluxo contínuo resultou em um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9532 para o Chumbo e 0,9563 para o Cádmio, o processo obteve baixa eficiência, e mesmo após o tratamento o efluente mostrou-se fitotóxico a partir do estudo com sementes de alface. O sorvente baseado em cápsulas de alginato impregnadas com resíduo cervejeiro mostraram-se ineficientes na adsorção de Cádmio e Chumbo na concentração de 10 mg/L. Entretanto, a partir dos dados obtidos, recomenda-se o estudo de resíduo cervejeiro como adsorvente a partir de tratamentos que potencializem sua capacidade de adsorção.

Palavras-chave: Biosorvente, Remediação da Água, Adsorção.

ABSTRACT

Industrial activities are increasingly seeking to achieve cleaner production of their products, in order to reduce contaminants in the environment. Therefore, the reuse of industrial waste in water treatment processes becomes a way to reduce the cost of treatment and reuse resources. In this way, the feasibility of using beer waste as an adsorbent for the removal of cadmium and lead metals was evaluated. The images and data obtained through the analysis of the adsorbent material impregnated with alginate revealed low porosity value, which is unfavorable to the adsorption process. The adsorption of cadmium obtained an adsorption capacity of 4.41 mg/g for cadmium and 4.56 mg/g for lead. The adsorption followed the Freundlich mathematical model with R² of 0.94 for cadmium and 0.992 for lead, suggesting heterogeneous adsorption sites in the capsules. The kinetic study revealed that Lead achieved adsorption stability in 60 minutes and 180 minutes for Cadmium for both metals. The data revealed a better kinetic rate fit for the Pseudo-First Order model, presenting a correlation coefficient R² of 0.94 for both metals. The data obtained indicated that for Cadmium the best value for sorption for pH was 3 at a temperature of 55°C, achieving a treatment with reuse of the capsules in 12 cycles. For Lead the ideal pH for adsorption was 3, at a temperature of 45°C, achieving 6 adsorption cycles. It was also observed that the initial concentration of the adsorbent was an important factor for adsorption, achieving higher values of adsorption capacity at higher concentrations, for both contaminants. The Thomas model for continuous flow resulted in a correlation coefficient (R²) of 0.9532 for Lead and 0.9563 for Cadmium. The process obtained low efficiency, and even after treatment the effluent was shown to be phytotoxic based on the study with lettuce seeds. The sorbent based on alginate capsules impregnated with beer residue was shown to be inefficient in the adsorption of Cadmium and Lead at a concentration of 10 mg/L. However, based on the data obtained, it is recommended to study beer residue as an adsorbent through treatments that enhance its adsorption capacity.

Keywords: Biosorbent, Water Remediation, Adsorption.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a liberação de grandes quantidades de poluentes orgânicos e inorgânicos como íons metálicos, agroquímicos, fármacos e corantes têxteis tornaram-se fontes perigosas, representando grande ameaça ao meio ambiente e a saúde humana, sobretudo ecossistemas aquáticos especialmente sensíveis a mudanças antrópicas, resultando na poluição e degradação ambiental (Bhavya et al., 2021; Ge et al., 2014; Ziembowicz et al., 2022).

A indústria, agricultura e o desenvolvimento das cidades contribuem para o aumento das concentrações de poluentes orgânicos e inorgânicos, que podem ser cancerígenos, teratogênicos, mutagênicos ou com capacidade de bioacumulação nas cadeias alimentares, impurezas essas que presentes em águas residuais ou de consumo não são removidas por processos convencionais de tratamento (Butarewicz, 2015). Estimativas revelam que cerca de 80 a 100 mil substâncias químicas sintetizadas artificialmente circulam no meio ambiente e aproximadamente 1.500 novas substâncias são adicionadas ao meio anualmente, além desta problemática, produtos de transformação em muitos casos podem ser mais tóxicos que seus compostos originais (Richardson et al., 2017; Sang et al., 2014).

Poluentes como pesticidas e metais pesados podem ser eliminados por meio de tratamentos físicos (filtragem por membrana), químicos (cloração, oxidação avançada, (POA)) dependendo da sua composição. Cada metodologia possui suas vantagens, entretanto a principal desvantagem dos métodos acima mencionados são o alto custo, remoção parcial de determinados íons, custo operacional elevado, levando-se em conta o descarte do lodo, bem como a geração do mesmo e problemas relacionados as membranas de filtração (Lunardi et. al, 2022; Saleh et. al, 2022).

Apesar da utilização de tecnologias consideradas clássicas no tratamento de águas e efluentes, novos estudos têm sido desenvolvidos para detecção, quantificação e tratamento de poluentes nas águas (Rahman et. al., 2019). Muitas tecnologias são empregadas na adsorção de poluentes, a bioadsorção é considerada uma abordagem viável e eficiente, oferecendo diversas vantagens como, alta eficiência, seletividade, baixo custo, fácil operação além de agregar valor financeiro a biomassas com pouco valor de mercado (Saheed et al., 2022; Razmi et al., 2022).

Os metais pesados trazem consigo uma grande problemática ambiental e social, prejudicando os ecossistemas aquáticos e terrestres e a saúde humana, principalmente devido ao seu comportamento tóxico, persistente e bioacumulador. Íons como Chumbo e Cádmio são altamente tóxicos para microrganismos, plantas e animais, interrompendo processos biológicos

e bioquímicos, prejudicando o crescimento e reprodução dos mesmos, mesmo em baixas concentrações (Bhavia et al., 2019; Pawar et al., 2018; Rahman et al., 2023; Yadav et al., 2024).

Devido à alta persistência nos solos, o Cádmio e o Chumbo são considerados metais pesados extremamente perigosos para o meio ambiente, isso ocorre graças a resistência à biodegradação química dos microrganismos do solo já que não são elementos essenciais adsorvidos, tendo a alta capacidade de acumulação em diversas partes comestíveis de plantas, causando nos vegetais e seus consumidores alterações fisiológicas, bioquímicas e genéticas (Rajendran et al., 2022; Riyazuddin; et al., 2021; Wang et al., 2023).

O Cádmio é altamente tóxico, e pode ter sérios efeitos nocivos. Nas plantas submetidas a altos níveis de Cd, estudos indicam que há inibição no crescimento, desenvolvimento, redução da fotossíntese e na adsorção de nutrientes, bem como danos as estruturas celulares e metabólicas (Andresen E Küpper, 2013; Zhu et al., 2022).

A ingestão, a absorção dérmica e a inalação são as três vias pelas quais o Chumbo pode chegar ao corpo humano. Em animais, principalmente em mamíferos a exposição ao Chumbo está ligada a diversas doenças, como hipertensão arterial, doenças neurodegenerativas, doenças renais e déficits cognitivos, todas ligadas ao estresse oxidativo, e ao sistema imunológico (García-Lestón et al., 2011)

Plantas e animais possuem diversos mecanismos para enfrentar a toxicidade de metais pesados, como quelação, compartimentação, sistemas de defesa antioxidante, mas mesmo esses mecanismos possuem limitações, relacionados principalmente as altas concentrações dos contaminantes (Aslam et al., 2022; Zulfiqar et al., 2021)

A Tabela 1 apresenta as características desses contaminantes, bem como a legislação vigente das concentrações máximas.

Tabela 1- Características dos Contaminantes e Legislação Vigente.

| Metal | Efeito na Saúde Humana | Fontes Comuns | Fonte de Exposição | Valores Estabelecidos | | |
|--------------------|---|---|--|-----------------------------|--------------------------------|---------------|
| | | | | USEPA | OMS | CONAMA |
| Tóxico | | | | | | |
| Cádmio (II) | <ul style="list-style-type: none"> • Dano renal • Carcinogênico • Dano ósseo | <ul style="list-style-type: none"> • Fontes Naturais • Galvanoplastia e Mineração | <ul style="list-style-type: none"> • Cigarro Via Oral (alimentação) | 0,005 mg L ⁻¹ | 0,003 mg L ⁻¹ | 0,001 mg/L |

| | | | | | | |
|------------------------------|---|---|--|------------------------|---------|--------------------------|
| Chumbo (II) | <ul style="list-style-type: none"> • Dano renal • Problemas de desenvolvimento neural | <ul style="list-style-type: none"> • Mineração • Tintas e encanamentos • Reciclagem de baterias • Emissão de automóveis | <ul style="list-style-type: none"> • Via Oral (alimentação) | 0.0 mg L ⁻¹ | 0.01 mg | 0,01mg/L L ⁻¹ |
|------------------------------|---|---|--|------------------------|---------|--------------------------|

Fontes: USEPA (2019); OMS (2017) CONAMA (2005).

Em 2010 as Nações Unidas estabeleceram 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) com medidas que vão além da proteção humanitária, mas também propõe padrões para proteção dos oceanos e ecossistemas, e investimento em sustentabilidade. Dentre esses objetivos, a ODS n° 6, visa garantir a disponibilidade e manejo sustentável da água e o saneamento para todos. Conquista essa que também contribui para o progresso de outros objetivos, como educação, saúde, economia e meio ambiente. Desta forma, há grande necessidade de analisar novos meios e tecnologias para proteção, conservação e reparação da água (ONU, 2022).

Visando a proteção e tratamento da água, o processo de adsorção tem se mostrado uma tecnologia vantajosa na remoção de poluentes, tendo a atratividade do baixo custo, sistemas simplificados e não formação de poluentes secundários prejudiciais ao sistema (Saleh, 2015). O adsorvente é o fator crucial da adsorção, já que o processo de adsorção dos poluentes é avaliado principalmente baseado na seletividade, cinética e eficiência do adsorvente. (Lunardi et. al, 2022). Desta forma faz-se necessário avaliar novos absorventes funcionais já que os tradicionais como zeólita, carvão ativado e argilas são indiferentes a várias modificações e poluentes (Li, et. al 2018).

Biomassas advindas de resíduos agrícolas possuem projeções de crescimento de 10% ao ano devido ao aumento do consumo de produtos agrícolas, aproximadamente 150 bilhões de toneladas de resíduos são gerados anualmente (Chong, et al., 2023). Por serem materiais baratos, disponíveis e simples a reutilização tem contribuído para a questão do gerenciamento e gestão de resíduos agrícolas, tema central da ODS 12 (consumo e produção responsável) (Rodić et al., 2017). Muitos desses resíduos são subutilizados e descartados de forma incorreta, causando diversos problemas ambientais, como geração de gases nocivos e contaminação do solo e da água se não houver o correto gerenciamento dos mesmos.

A Tabela 2 apresenta diversos estudos realizados com matérias-primas de produtos com pouco valor agregado que foram utilizadas como biossorventes de Cádmio e Chumbo.

Tabela 2- Remoção de Metais Tóxicos utilizando Resíduos Agrícolas.

| Adsorvente | Metal Tóxico | Capacidade de Adsorção qmáx (mg/g) | Referência |
|---------------------------------|---------------------|--|---------------------------|
| Casca de Manga | Cádmio | 68,92 | Ajani et al. 2022 |
| Casca de Lentilha | Chumbo | 47,47 | Basu et al 2015 |
| Casca de Mandioca | Chumbo | 5,8 | Owamah (2013) |
| Casca de Banana | Cádmio/ Chumbo | 34,1/ 25,9 | Thirumavalavan et al 2009 |
| Espiga de Milho | Cádmio/Chumbo | 5,1/16,2 | Leyvaramos et al 2005 |
| Bagaço da Cana-de-Áçucar | Chumbo | 87,0 | Abdelhafez et al 2016 |
| Casca de Laranja | Cádmio | 41,8 | Thirumavalavan et al 2009 |
| Casca de Arroz | Cádmio | 16,6 | Krishnani et al 2008 |

Fonte: O Autor, 2024.

Das biomassas disponíveis em larga escala no Brasil tem-se a cevada. Sendo a terceira bebida mais popular do mundo depois da água e do chá a cerveja possui um mercado abrangente em todo mundo, e com vasto crescimento em menores escalas com o advento das cervejarias artesanais (Baigts-Allende et al., 2021).

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja- SINDICERV o consumo de cerveja cresceu 8% em 2022 e alcançou o volume de quase 16 bilhões de litros. O Brasil é o

terceiro maior produtor da bebida no mundo, com faturamento estimado de 77 bilhões/ano além de estar presente em 2% do produto interno bruto brasileiro, conforme observa-se na Figura 1.

Figura 1- O Setor Cervejeiro em Números



Fonte: SINDICERV

A grande problemática da produção de cerveja é o gasto de água e a geração de resíduos. Segundo Aliyu e Bala (2011), ao final do processo de fabricação da cerveja, estima-se que 20% seja bagaço, ou seja, para cada 100 litros de cerveja, são obtidos 20 kg do resíduo. O bagaço tem alto teor nutritivo devido a sua composição nutricional que é de aproximadamente 70% fibra; 20% proteína; 1,2% mono e diácidos fenólicos e fonte de vitaminas do complexo B. Esses teores são influenciados pela origem do grão de cevada, pelo processo, tipo de cerveja produzida e adição ou não de adjuntos (Jaeger *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, houve um crescimento significativo na popularidade da cerveja artesanal e no número de cervejarias artesanais. A Europa e os Estados Unidos são responsáveis pela maior parte da produção global, com 46% e 43% dos produtores de cerveja artesanal, respectivamente (Baiano, 2021; Tadei *et al.*, 2020).

O bagaço de malte (BSG) é, seguramente, o resíduo orgânico mais significativo gerado nas cervejarias, com uma produção média de aproximadamente 14 kg por hectolitro de cerveja. Considerando o alto volume de resíduos gerados pela indústria cervejeira e seus impactos ambientais encontrar formas eficazes de valorizar e descartar adequadamente esses resíduos são meios essenciais para aprimorar a sustentabilidade das cervejarias artesanais (Kubeš *et al.*, 2023; Silva *et al.*, 2023;).

A Tabela 3 apresenta estudos recentes sobre a aplicação de resíduos da indústria cervejeira na adsorção de diversos contaminantes. Esta tabela compila informações relevantes

sobre como diferentes tipos de resíduos cervejeiros têm sido utilizados para a remoção de poluentes, destacando suas capacidades de adsorção.

Tabela 3- Utilização de Resíduos da Indústria Cervejeira na Adsorção de Contaminantes:
Estudos e Aplicações

| Material | Contaminante | Capacidade Máxima de Adsorção (mg g⁻¹) | Referência |
|---|--|--|------------------------------------|
| Biochar de Bagaço de Malte | Paracetamol | 37,65 | Silveira Neto <i>et al.</i> , 2023 |
| Bagaço de Malte | Corante sintético Yellow Reafix-B8G (YR-B8G) | 164,34 | Silva <i>et al.</i> , 2023 |
| Carvão ativado a vapor a partir do bagaço de malte | Corante alimentício amarelo-sol | 199,7 | Lopes <i>et al.</i> , 2021 |
| Resíduos de Cevada | Íon Pb ⁺² | 25,76 | Feitosa <i>et al.</i> , 2023 |
| Torrada e Moída | | | |
| Biocarvão a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias | Azul de Metileno | 161 | Ferreira <i>et al.</i> , 2018 |

Fonte: O Autor, 2024.

Diante do exposto, pesquisar novos materiais com capacidade de adsorção de poluentes, que sejam funcionais para mais de um contaminante e identificar sua cinética, isoterma de adsorção e sua capacidade de adsorção é uma forma de reinserir na economia circular biomassas que tem pouca importância econômica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade da adsorção do bagaço de cevada como adsorventes para a remoção dos metais Cádmio e Chumbo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Produzir e caracterizar cápsulas de alginato de sódio com de resíduos cervejeiros;
- ii) Verificar a influência do pH, temperatura e da massa dos bioadsorventes no processo de adsorção;
- iii) Realizar estudo cinético de adsorção e verificar o ajuste aos modelos de PseudoPrimeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.
- iv) Identificar os efeitos das concentrações dos contaminantes e da massa do adsorvente
- v) Avaliar o processo de adsorção dos contaminantes através da construção das isotermas, mediante ao ajuste de dados experimentais empregando modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.
- vi) Avaliar o comportamento das cápsulas em processo de fluxo contínuo em leito fixo.
- vii) Estudar a fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*.

3 CONCLUSÕES

Cápsulas de alginato de sódio impregnadas com Resíduo Cervejeiro demonstraram ser um material ineficaz na adsorção dos metais pesados Cádmio e Chumbo, apresentando médias máximas de carregamento de 4,56 mg/g para o Chumbo e 4,41 mg/g para o Cádmio, valores abaixo do esperado, se comparados a outros biosorventes descritos na literatura.

O estudo apontou que as cápsulas foram pouco afetadas por mudanças de temperatura, mantendo-se constantes no processo de adsorção em batelada. O pH foi um fator importante para a adsorção, para o Chumbo notou-se estabilidade no processo de adsorção, exceto em valores próximos a neutralidade. Para o Cádmio observou-se inibição do processo em faixas extremamente ácidas, mantendo-se constante para as demais variações.

A concentração inicial do contaminante e a massa utilizada do adsorvente também foram fatores decisivos no processo de adsorção. Notando-se melhora do processo em faixas mais concentradas.

A adsorção em fluxo contínuo, assim como a adsorção em batelada demonstrou-se ineficaz para remoção dos contaminantes, atrelada a falta de porosidade do material biossorvente. Em decorrência da remoção ineficaz dos contaminantes as sementes de *L. Sativa* foram afetadas significativamente pelos contaminantes.

Recomenda-se que em pesquisas futuras sejam realizados novos testes com o resíduo cervejeiro a partir de tratamentos que aprimorem o processo de remoção dos contaminantes, como tratamentos térmicos e químicos, aumentando a capacidade de carregamento das cápsulas. Com base nos dados experimentais, também se propõe que estudos similares sejam realizados a partir de maiores concentrações dos contaminantes, para verificar se há efetividade de adsorção.