

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES
LICENCIATURA EM QUÍMICA
KAREN BEATRIZ PEREIRA

**UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE
ÍONS METÁLICOS EM EFLUENTES: UMA REVISÃO**

CERES – GO
2021

KAREN BEATRIZ PEREIRA

**UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE
ÍONS METÁLICOS EM EFLUENTES: UMA REVISÃO**

Trabalho de curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito para a obtenção do título de Licenciado em Química, sob orientação do Prof. Dr. Jozemir Miranda dos Santos.

CERES – GO

2021

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

Pereira, Karen Beatriz
PP436u Utilização de diferentes tipos de adsorventes na
remoção de íons metálicos em efluentes: uma revisão /
Karen Beatriz Pereira; orientador Dr. Jozemir
Miranda dos Santos. -- Ceres, 2021.
38 p.

TCC (Graduação em Licenciatura em Química) --
Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, 2021.

1. Adsorção. 2. Biossorventes. 3. Isotermas. 4.
Metais Pesados. I. Santos, Dr. Jozemir Miranda dos,
orient. II. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Formulário 169/2021 - CCEG-CE/CEG-CE/GE-CE/DE-CE/CMPCE/IFGOIANO

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input checked="" type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e | Educacional - Tipo: |

Nome Completo do Autor: Karen Beatriz Pereira
Matrícula: 2017103221550040
Título do Trabalho: Utilização de diferentes tipos de adsorventes na remoção de íons metálicos em efluentes: uma revisão

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 13/08/2021

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não
O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

1. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
2. obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
3. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Ceres, 13/08/2021.

Karen Beatriz Pereira
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Jozemir Miranda dos Santos
Assinatura do orientador

Documento assinado eletronicamente por:

- Karen Beatriz Pereira, 2017103221550045 - Discente, em 13/08/2021 14:32:25.
- Jozemir Miranda dos Santos, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 13/08/2021 12:51:36.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 13/08/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 299358
Código de Autenticação: 5bcd7b3365



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Ceres
Rodovia GO-154, Km.03, Zona Rural, None, CERES / GO, CEP 76300-000
(62) 3307-7100



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 18/2021 - CCEG-CE/CEG-CE/GE-CE/DE-CE/CMPCE/IFGOIANO

LICENCIATURA EM QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos onze do mês de agosto do ano de dois mil e vinte e um, realizou-se a defesa de Trabalho de Curso da acadêmica Karen Beatriz Pereira, do Curso de Licenciatura em Química, matrícula 2017103221550040, cuja monografia intitula-se “Utilização de diferentes tipos de adsorventes na remoção de íons metálicos em efluentes: uma revisão”. A defesa iniciou-se às 19:00 horas, finalizando-se às 20:00 horas. A banca examinadora considerou o trabalho, aprovado com média 9,55 no trabalho escrito, média 9,33 na apresentação oral, atingindo assim, a média aritmética final de 9,44 pontos, estando a estudante aprovada para fins de conclusão do Trabalho de Curso. Após atender às considerações da banca e respeitando o prazo disposto em calendário acadêmico, a estudante deverá fazer a submissão da versão corrigida em formato digital (.pdf) no Repositório Institucional do IF Goiano – RIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador. Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

Jozemir Miranda dos Santos (IF Goiano/Campus Ceres)
(Presidente da Banca)

Karoliny Almeida Oliveria (IF Goiano/Campus Ceres)
(Banca Examinadora)

Ilmo Correia Silva (IF Goiano/Campus Ceres)
(Banca Examinadora)

Documento assinado eletronicamente por:

- Ilmo Correia Silva, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 12/08/2021 09:50:45.
- Karoliny Almeida Oliveira, PROF ENS BAS TEC TECNOLOGICO-SUBSTITUTO, em 11/08/2021 20:48:33.
- Jozemir Miranda dos Santos, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 11/08/2021 20:16:50.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 11/08/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 298705
Código de Autenticação: 21de1101db



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Ceres
Rodovia GO-154, Km.03, Zona Rural, None, CERES / GO, CEP 76300-000
(62) 3307-7100

*Dedico este trabalho a Vilma Pereira Leite
Coelho, in memoriam.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me permitiu atravessar este caminho e superar as batalhas encontradas ao longo do curso.

A minha mãe, Valdeli, por ser meu grande exemplo de força e determinação. Obrigada pelas palavras de apoio, pelo cuidado, carinho e amor depositado a mim durante todos os meus dias de vida. A ti serei eternamente grata.

Aos meus irmãos, Ana Clara e Pedro Henrique, por aguentar o meu mau humor e minha falta de disposição em dias cansativos. Obrigada por me entender e apoiar sempre.

As mulheres da minha vida, Viviane, Ana, Vilna e Lidia, que são os meus maiores exemplos de dedicação. Gratidão por serem minha inspiração.

A minha noiva, Isabel, no qual eu tive o prazer de conhecer nessa mesma instituição e que carregarei por toda a vida. Obrigada pela compreensão e por não me deixar desistir.

A minha sogra Maria Aparecida e meu sogro João Gonzaga, minha eterna gratidão por todas as orações e por todo apoio ofertado.

Agradeço a todos os meus professores que contribuíram com essa caminhada. Em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Jozemir Miranda, pela orientação dedicada na execução deste trabalho. A Profa. Dra. Fabiana Marques por ter me resgatado ao curso quando eu mais pensava em desistir, a forma como você me envolveu fez total diferença no meu percurso como acadêmica, sem você eu não teria chegado até aqui. Obrigada! A Profa. Dra. Beatriz Nogueira e o Prof. Dr. Rafael Gomes por ter proporcionado as melhores vivências de ensino, com projetos incríveis e inspiradores. A Profa. Lucianne Andrade por ter me estimulado a amar mais ainda o ensino de Matemática e por ter sido a melhor mãe orientadora de monitoria que pode existir. A Profa. Me. Cristiane e a Profa. Dra. Marcela França pelas risadas compartilhadas e por ter apoiado meu desenvolvimento com o ensino e com o público, peça fundamental no exercício de função desta licenciatura.

A todos os agentes desta caminhada, o meu muito obrigada!

RESUMO

As atividades antropogênicas têm aumentado a quantidade de poluentes e conseqüentemente sua concentração no meio ambiente através do lançamento de efluentes industriais e municipais, extração de minérios, enxurradas urbanas e agrícolas, sedimentos finos provenientes da erosão de mananciais, entre outros. Geralmente, essas fontes contaminadoras despejam seus efluentes nos corpos de água. Para que a contaminação dos recursos hídricos seja reduzida é necessário o tratamento destes efluentes, sendo os resíduos industriais uma das fontes mais poluidoras. Entre os processos de descontaminação a adsorção é a alternativa mais viável, na qual, faz-se uso de adsorventes na remoção de íons metálicos ou moléculas. Os adsorventes podem ser originados de compostos orgânicos, inorgânicos ou podem ser sintetizados. Através de equações matemáticas, como as isotermas, é possível determinar a eficácia do processo realizado. Este trabalho consistiu na realização de um levantamento de estudos científicos sobre materiais adsorventes utilizados no processo de adsorção. Foram selecionados 50 trabalhos, onde 31 correspondem a artigos (15 língua estrangeira e 16 nacional), 14 dissertações e 5 teses, retirados de bases de dados como o Portal Capes, Portal Scielo, e Repositórios de dissertações e teses. Verificou-se que os biossorventes provenientes de resíduos agroindustriais, assim como os de microrganismos vivos ou mortos têm apresentado propriedades altamente adsorptivas. Os íons metálicos comumente explorados foram o Cu(II), correspondendo a 56%, Cd(II) e Pb(II), ambos 42% e Zn(II) 36%. Observa-se que as isotermas mais utilizadas nos estudos analisados são as de Langmuir e Freundlich, que em maioria seguem o modelo de Langmuir, se ajustando bem á análise de todos os íons metálicos descritos nestes trabalhos. Em relação aos modelos cinéticos aplicados, verifica-se que o equilíbrio de adsorção segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os estudos em destaque são os que utilizam as algas como biossorvente, além de ser uma opção promissora pela alta capacidade de adsorção, superior a 90%, também apresenta-se viável economicamente, pois, geralmente são coletadas em zonas litorâneas dos oceanos mundiais por se proliferarem de forma ubíqua e abundante, e em outros casos são cedidas pelas indústrias de biodiesel, no qual, os resíduos gerados são reaproveitados.

Palavras-chave: Adsorção. Biossorventes. Isotermas. Metais Pesados.

ABSTRACT

Anthropogenic activities have increased the amount of pollutants and consequently their concentration in the environment through the discharge of industrial and municipal effluents, mining, urban and agricultural runoff, fine sediments from the erosion of springs, among others. Generally, these contaminating sources discharge their effluents into water bodies. To reduce the contamination of water resources it is necessary to treat these effluents, and industrial waste is one of the most polluting sources. Among the decontamination processes, adsorption is the most viable alternative, in which adsorbents are used to remove metallic ions or molecules. The adsorbents can originate from organic or inorganic compounds or can be synthesized. Through mathematical equations, such as isotherms, it is possible to determine the efficiency of the process carried out. This work consisted of a survey of scientific studies on adsorbent materials used in the adsorption process. It was selected 50 works, where 31 correspond to articles (15 foreign language and 16 national), 14 dissertations and 5 theses, taken from databases such as Portal Capes, Scielo Portal, and Repositories of dissertations and theses. It was found that biosorbents from agroindustrial waste, as well as from living or dead microorganisms have shown highly absorptive properties. The metal ions commonly exploited were Cu(II), corresponding to 56%, Cd(II) and Pb(II), both 42% and Zn(II) 36%. It is observed that the most used isotherms in the analyzed studies are Langmuir and Freundlich, which mostly follow the Langmuir model, fitting well to the analysis of all metallic ions described in these studies. In relation to the kinetic models applied, it was found that the adsorption equilibrium follows the pseudo-second order kinetic model. The studies in highlight are those that use algae as a biosorbent, besides being a promising option for the high capacity of adsorption, greater than 90%, it is also economically viable, because they are usually collected in coastal areas of the world's oceans because they proliferate ubiquitously and abundantly, and in other cases are given by biodiesel industries, in which the waste generated is reused.

Keywords: Adsorption. Biosorbents. Isotherms. Heavy metals.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites máximos aceitáveis de alguns metais em água doce segundo a CONAMA.....	5
Tabela 2 - Diferentes processos de remoção de metais pesados e seus resultados correspondentes.....	7
Tabela 3 - Biomateriais na adsorção de diferentes íons metálicos.	20
Tabela 4 - Materiais adsorventes na remoção de íons metálicos em efluentes.	23
Tabela 5 - Biomassa de algas na adsorção de íons metálicos.....	25
Tabela 6 - Biomassa proveniente de microrganismos na adsorção de metais.	27

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Justificativa.....	2
2.	DESENVOLVIMENTO	3
2.1.	Objetivo Geral	3
2.2.	Objetivos Específicos	3
2.3.	Metais pesados presentes em efluentes e seus impactos no ecossistema.....	3
2.4.	A contaminação de recursos hídricos por metais pesados	5
2.5.	Tratamento de efluentes industriais: processo de adsorção	6
2.5.1.	Isotermas de adsorção.....	9
2.6.	Materiais adsorventes	10
2.6.1.	Biossorventes.....	12
2.6.2.	Biossorção.....	13
2.7.	Levantamento bibliográfico	14
2.7.1.	Análise dos dados	14
2.8.	Metais pesados comumente explorados nas pesquisas bibliográficas	15
2.9.	A aplicação de biossorventes no processo de biossorção	17
2.10.	Biossorventes provenientes de resíduos agroindustriais	19
2.11.	Zeólitas, argilas, turfas, carvão ativado e minerais como materiais adsorventes no processo de adsorção	21
2.12.	Biomassa de algas nos estudos de biossorção	24
2.13.	Biomassa de microrganismos	26
2.14.	Parâmetros que influenciam no processo de adsorção	27
3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	29
4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

1. INTRODUÇÃO

As atividades antropogênicas vêm ocasionado nos últimos anos um acúmulo na geração de resíduos, causando graves problemas de poluição hídrica pela geração e descarte incorreto de efluentes altamente tóxicos no meio ambiente. Um dos principais poluentes presentes nesses efluentes são os metais pesados, que também podem ser denominados como metais tóxicos, por serem mais densos que os demais, no qual, um mesmo volume contém maior massa. Além disso, estes metais são bioacumulativos, podendo se acumular na cadeia alimentar (plantas e animais), não são biodegradáveis, possuem poder carcinogênico e podem ser absorvidos por órgãos e tecidos, representando um grande problema ambiental, pois, quando descartados de maneira inadequada podem contaminar os recursos hídricos e isso pode provocar diversos danos ao meio ambiente e também a saúde humana. O Chumbo, mercúrio, cádmio, cromo, cobre, e arsênio são exemplos de metais tóxicos e cancerígenos que podem estar presentes em efluentes industriais (BARROS, 2017).

Para que ocorra a redução destes compostos no meio ambiente, pesquisadores buscam maneiras de realizar o tratamento do efluente gerado. Para este objetivo, diversas tecnologias de tratamento de efluentes foram desenvolvidas ao longo dos anos para atuar na redução destes íons metálicos. Sendo algumas delas, segundo Wang et al. (2015, p. 534), a tecnologia de filtração por membrana, adsorção, troca iônica, tratamento biológico e precipitação química.

Todavia, tratamentos como estes possuem algumas limitações, como por exemplo, equipamentos de valores elevados, baixa eficiência na remoção de metais, além da produção de novos resíduos, sendo desconforme ao objetivo real (ADEBISI; CHOWDHURY; ALABA, 2017). Devido a este fator, os processos de adsorção é uma técnica viável por ser econômica, simples, de fácil operação e efetiva na remoção de metais pesados em solução aquosa. A adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Nesta mistura têm-se duas fases, o componente que está diluído na fase líquida, denominado adsorvato e um sólido denominado adsorvente. Assim quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde, indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. Pode-se distinguir dois tipos de

adsorção: adsorção química (quimissorção) e a adsorção física (fisissorção), podendo ocorrer simultaneamente (MOREIRA, 2010).

Diferentes tipos de adsorventes são utilizados na remoção de metais pesados e cada adsorvente é essencial para remover um ou vários tipos de metais. Os adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Entre os quatro adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se o carvão ativado, zeólitas, sílica gel, polímeros e alumina ativada, devido às suas elevadas áreas superficiais. No entanto, diferentes adsorventes provenientes da biomassa têm sido amplamente explorados pelos pesquisadores na última década. A utilização de adsorventes oriundo de resíduos agroindustriais, algas, micro-organismos vivos ou mortos, como bactérias, fungos ou leveduras são caracterizados como processo de biossorção, que consiste na adsorção de metais pesados por meio de biossorventes (BARROS, 2017; MOREIRA 2010).

O equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato é um processo de adsorção o qual utiliza dados experimentais podendo ser cinéticos ou através de isotermas de adsorção. Porém, as isotermas são denominadas em lineares, favoráveis, não favoráveis e irreversíveis, e ainda pode contar com algumas equações como às equações Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (SILVA, 2010).

1.1. Justificativa

A necessidade de acompanhar os avanços acerca do desenvolvimento de novos adsorventes de baixo custo ou não, é de extrema importância para a comunidade científica. Com a industrialização, têm-se o crescimento na produção de resíduos e conseqüentemente seu descarte incorreto no meio ambiente, em busca da solução deste problema, houve o grande aumento da demanda por tecnologias que fosse possível amenizar o impacto ambiental que os resíduos provenientes de efluentes industriais trazem para o ecossistema. Todavia, diversos materiais adsorventes de origem natural e sintéticos foram testados em efluentes, principalmente os industriais, nos últimos anos, com a finalidade de redução expressiva de metais pesados.

O levantamento bibliográfico dessa temática torna-se importante, pois busca pesquisas no avanço das tecnologias de adsorção como um meio de tratamento de efluentes e reuso de resíduos. Proporcionando mais viabilidade para a ampliação de pesquisas na área, com mais objetividade e aplicabilidade de diferentes tipos de materiais adsorventes que apresentem maiores eficiências de adsorção, baixo custo, possibilidade de regeneração do adsorvente e reaproveitamento do resíduo gerado.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Objetivo Geral

Avaliar na literatura estudos científicos nos quais a temática do uso de materiais adsorventes na adsorção de íons metálicos tenha sido abordada, buscando a percepção de correções entre os materiais empregados, sua eficiência, metais de interesse, além dos impactos ambientais descritos, relacionando essas percepções aos metais de interesse e aos próprios materiais adsorventes aplicados.

2.2. Objetivos Específicos

1. Pesquisar literatura e catalogar estudos que abordam a aplicação de diferentes materiais adsorventes para íons metálicos, aplicados no tratamento de efluentes.
2. Verificar a existência de correlações entre os diferentes tipos de materiais adsorventes estudados e os elementos metálicos de interesse.
3. Avaliar a eficiência relatada nos trabalhos com relação a retenção dos íons metálicos de interesse.
4. Estabelecer um panorama referente ao uso de materiais adsorventes de origem vegetal, animal ou mineral e ainda os sintéticos.
5. Estudar os tipos de impactos ambientais que o uso de diferentes materiais adsorventes, podem causar devido ao seu uso.

2.3. Metais pesados presentes em efluentes e seus impactos no ecossistema

O termo “metais pesados” é referido a elementos de alto potencial toxicológico e associado à poluição (CASTRO, 2006). Muitos pesquisadores e autores atribuíram definições para metais pesados. Através de uma revisão bibliográfica apresentada a União Internacional de Química Aplicada (IUPAC), na qual conseguiu identificar os metais pesados mediante as propriedades químicas, como elevado número atômico,

massa específica e massas atômicas elevadas. Outras propriedades também foram utilizadas para a definição desses metais, sendo identificada como a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis, a formação de sais que geram soluções aquosas e coloridas e a formação de complexos coloridos. Entretanto, a maioria dessas classificações, o conceito de metais pesados está associado com as propriedades químicas e não com seu potencial tóxico (LIMA; MERÇON, 2011).

Portanto, os metais pesados são indestrutíveis, altamente reativos e difíceis de serem encontrados em estado puro na natureza (BITTAR, 2008; SILVA, 2017), geralmente estão na forma de óxidos, sulfetos e carbonatos. A obtenção desses metais é adquirida através de seus minérios fazendo a separação de substâncias indesejáveis (CASTRO, 2006).

As ações do homem no meio ambiente aumentaram a quantidade de metais pesados na natureza através do lançamento de efluentes industriais e municipais, minas para extração de minérios, enxurradas urbanas e agrícolas, sedimentos finos provenientes da erosão de mananciais, deposição atmosférica, pinturas antiaderentes de embarcações, metais dos tubos de estações de tratamento de esgotos e drenos de solos ácidos de sulfato (CASTRO, 2006; SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018).

Geralmente a poluição ambiental por metais pesados em efluentes é proveniente das indústrias metalúrgicas e por laboratórios que não fazem o tratamento adequado destes resíduos. Sendo que, os metais pesados mais presentes no meio ambiente são: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Zn. Encontrados em grandes concentrações no ar, devido à incineração de resíduos urbanos e industriais ou até mesmo em corpos de água pelo descarte de efluentes industriais (BITTAR, 2008; PIOSEVAN, 2017).

Além de trazer danos à saúde humana, os metais pesados quando lançados no meio ambiente causam sérios problemas de acumulação durante os ciclos ecológicos, alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos, isto é, devido sua natureza tóxica e não biodegradável (SILVA, 2010; PIOVESAN, 2017).

2.4. A contaminação de recursos hídricos por metais pesados

O tratamento de efluentes industriais segue um padrão de quantidades permitidas de metais pesados nesses efluentes para que não ocorra a contaminação dos recursos hídricos, como evidenciado na Tabela 1. Estes valores são estipulados pelo EPA (Environmental Protection Agency) e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) o qual compete em “[...] estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos” (BRASIL, 1981). Dessa forma, a Resolução CONAMA nº 357/2005 e a Resolução CONAMA nº430/2011 instituem padrões de qualidade para corpos de água (incluem águas doces e salinas categorizadas em 13 classes) e para lançamento de efluentes (estabelecem limites individuais para cada substância), respectivamente (ROCHA, 2018).

Tabela 1 - Limites máximos aceitáveis de alguns metais em água doce segundo a CONAMA.

Elemento	Limite CONAMA
Arsênio	0,01 mg/L
Cobre	0,009 mg/L
Cromo (total)	0,05 mg/L
Cádmio	0,01 mg/L
Chumbo	0,01 mg/L
Níquel	0,025 mg/L
Manganês	0,1 mg/L

Fonte: CONAMA nº 357/2005.

Contudo, a Resolução CONAMA nº 430/2011 tem como finalidade manter a qualidade dos corpos de água e que os efluentes devem estar dentro dos padrões de

lançamento, como também, a qualidade deve estar dentro dos padrões do corpo receptor (ROCHA, 2018).

A Resolução CONAMA nº 357/2005, prevê padrões de qualidade das águas doces de classe 1, determinando parâmetros de valor máximo para a quantidades totais de alguns metais (BRASIL, 2005). Já a Resolução CONAMA nº430/2011, indica os padrões de lançamento de efluentes nos corpos de água (BRASIL, 2011).

Além disso, a resolução afirma que as indústrias ou qualquer meio responsável pela poluição dos recursos hídricos deverá fazer o automonitoramento dos efluentes lançados nos corpos receptores. Para a averiguação do automonitoramento de efluentes é de competência do órgão ambiental (ROCHA, 2018). Entretanto, se a quantidade de metais pesados ultrapassarem a tolerância estabelecida pelo CONAMA e forem despejados de forma inadequada nos rios poderá causar diversas doenças e distúrbios (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017).

Apesar da importância industrial na qualidade de vida humana, as indústrias têm sido uma das principais causas de poluição dos recursos hídricos, isto é, devido à negligência do tratamento de efluentes antes de despejá-los nos rios. A poluição ambiental pode ser ocasionada por compostos orgânicos e inorgânicos (LUNARDI, 2012; PIOVESAN, 2017).

2.5. Tratamento de efluentes industriais: processo de adsorção

Vários processos de tratamento de efluentes industriais tem sido estudado pela comunidade científica a fim de combater a poluição ambiental causada pelo descarte incorreto destes resíduos. Os processos mais utilizados na remoção de compostos tóxicos de efluentes incluem a precipitação química, troca de íons, ultrafiltração e adsorção. Tais processos, e seus rendimentos correspondentes estão presentes na Tabela 2. Observa-se que entre as três classes (física, química e biológica), as técnicas físicas são as mais comumente utilizadas.

Tabela 2 - Diferentes processos de remoção de metais pesados e seus resultados correspondentes.

Método	Metal	Concentração	Remoção máxima (%)
Adsorção por carvão ativado	Cu(II)	0.580	99.93
	Zn(II)	0.410	80.00
	Cr(VI)	0.180	72.00
Adsorção por zeólita	Co(II)	1.700	77.96
	Cu(II)	1.600	66.10
	Zn(II)	1.500	45.96
Coagulação química	Cr(VI)	0.480-2.400	11.50
Troca de íons	Cu(II)	4.730-18.900	n.a
	Ni(II)	4.730-18.900	n.a
Ultrafiltração	Cd(II)	1.000	95%
	Cu(II)	1.000	95%
	Zn(II)	1.000	95%

Fonte: Adaptado de BARROS, 2017.

A remoção dos íons metálicos poluentes de diferentes efluentes industriais podem ser alcançadas fisicamente, quimicamente ou biologicamente. Os processos físicos incluem adsorção, troca de íons, filtração em membrana, e coagulação. Métodos químicos incluem soluções ácidas ou básicas ou oxidação, enquanto métodos biológicos podem ser aeróbios, anaeróbios ou enzimáticos. Esses processos conhecidos como métodos de tratamento convencionais têm várias desvantagens principalmente, altas consumo de energia e custo de produção, e baixa eficiência. Recentemente, várias abordagens têm sido propostas por muitos pesquisadores para o desenvolvimento de métodos não convencionais e utilização de adsorventes de

baixo custo proveniente da biomassa, aplicado ao processo de adsorção (BARROS, 2017).

A adsorção é um processo que faz a separação dos componentes de determinado fluido, através de um sólido poroso. Quanto maior for a superfície desse sólido melhor será a adsorção de substâncias. A adsorção é classificada conforme as interações que ocorrem no processo de atração entre o adsorvato e o adsorvente. Desta forma, pode-se distinguir dois tipos de adsorção: adsorção química (quimissorção) e a adsorção física (fisissorção), podendo ocorrer simultaneamente (NASCIMENTO et al, 2014).

A adsorção química caracteriza-se por um forte grau de interação entre as moléculas de um fluido e a superfície de um sólido, ocorrendo liberação de calor, semelhante aos valores liberados em uma reação química. A existência da energia de ativação, em razão da reação química, e o valor da entalpia, contribui para que a dessorção de uma molécula quimicamente adsorvida aconteça lentamente. No processo de adsorção física os componentes são retidos na superfície do sólido, onde as interações ocorrem pela ação das forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e dipolos induzidos), entre o fluido e o sólido, por serem interações de fraca intensidade o equilíbrio de adsorção pode ser revertido rapidamente. A principal vantagem a adsorção física é a reversibilidade do processo, recuperando os componentes adsorvidos em sua forma original pelo mecanismo de dessorção (FONTES, 2010).

No processo de separação por adsorção são utilizados três mecanismos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material fazem uma seletividade das moléculas que serão acumuladas em sua superfície. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se a capacidade de acomodar diferentes espécies de adsorvatos. Os mecanismos cinéticos estão relacionados às diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes. Portanto, a adsorção envolve a combinação de forças físicas e químicas, as quais influenciam no processo de adsorção como, área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al, 2014).

2.5.1. Isotermas de adsorção

Para obter informações relevantes através das análises dos processos de separação por adsorção é preciso observar o equilíbrio de adsorção, isto é, quando o adsorvente entra em contato com o volume de um líquido (V) que contém o adsorvato, ocorre a adsorção até o equilíbrio ser alcançado. Nesse processo as concentrações finais (C_e) de adsorvato no líquido em tratamento serão diferentes das concentrações iniciais (C_0), devido à capacidade de adsorção (q), dessa forma, caracterizando uma isoterma. Portanto, a intuição da palavra isoterma é devido às reações ocorrerem em temperatura constante (NASCIMENTO et al, 2014).

Além disso, as isotermas são diagramas que representam a variação de concentração de equilíbrio da solução e transpostas em função da quantidade adsorvida à temperatura específica, sendo úteis para avaliar a capacidade de adsorção para a escolha do adsorvente e as quantidades requeridas (HEYLMANN, 2015).

As isotermas podem ser classificadas como isotermas linear, favorável, irreversível e desfavorável. A isoterma linear é quando a quantidade de adsorvato adsorvido é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já isoterma favorável diz que a quantidade de adsorvato adsorvido é superior a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida. Agora, a isoterma irreversível afirma que a quantidade de adsorvato adsorvida independe da concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida, e por fim, a isoterma desfavorável é quando a quantidade de adsorvato adsorvida é inferior à concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO et al, 2014).

Além desses tipos de isotermas, também são inclusas as equações de isotermas que tem a função de ajustar os dados experimentais dos valores de (q) versus (C_e). Entre essas, estão às equações Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich. Devido serem de fácil manuseio, as equações mais comumente utilizadas são as de Langmuir e a de Freundlich, além disso, por prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al, 2014).

A isoterma de Langmiur foi o primeiro modelo de descrição de processos de adsorção, ainda mais, para sistemas que aceitam as seguintes hipóteses: as espécies adsorvidas somente com um sítio definido, cada sítio acomoda apenas uma molécula (monocamada), não interações entre moléculas dos sítios vizinhos e a energia de adsorção de cada sítio é igual. Além disso, as moléculas que foram adsorvidas e se aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos bem definidos e localizados (HEYLMANN, 2015).

Por fim, o modelo da isoterma de Freundlich é bastante disseminado e grandemente utilizado em testes de adsorção, o qual é aplicado para avaliar as condições de equilíbrio em superfícies heterogêneas e apresentando resultados comparando com os de Langmuir. Dessa forma, a isoterma de Freundlich assume que adsorção ocorre em multicamadas, à energia de adsorção de cada sítio é diferente, os sítios podem adsorver mais de uma molécula, porém os mesmos sítios não são idênticos e nem sempre estão disponíveis (HEYLMANN, 2015).

2.6. Materiais adsorventes

Um dos requisitos básicos do processo de adsorção é avaliar a capacidade adsorvente do material adsorvente a ser utilizado, assim como a sua capacidade de regeneração para ciclos sucessivos de sorção/dessorção. A aplicação de diferentes tipos de materiais adsorventes orgânicos e inorgânicos, proveniente de diversas fontes tem sido amplamente estudada na última década. Dentre os materiais inorgânicos estão presentes os óxidos de alumínio, sílica ou vidro, polímeros, zeólitas, argilas e alguns minerais, como a vermiculita. Os adsorventes orgânicos são representados pelo carvão ativado e biomassas de resíduos agroindustriais, vegetais e microrganismos, como bactérias, fungos e leveduras.

O adsorvente sílica-gel é obtida pela precipitação da sílica que passa pela secagem formando uma estrutura microporosa, portanto é utilizada em processos industriais para remover umidade de correntes gasosas. Também é utilizado na remoção de alguns metais pesados como o urânio. A alumina ativada é um adsorvente poroso e originado da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Utilizado na desidratação de gases e

líquidos e em aplicações específicas para a remoção de contaminantes de correntes líquidas (SILVA, 2010).

As zeólitas são do grupo dos aluminossilicatos juntamente com as argilas que também são adsorventes (AGUIAR; NOVAES, 2002). Proveniente das cinzas dos vulcões em contato com a água alcalina dos lagos, as zeólitas é formada por SiO_4 e AlO_4 tetraédrica, e podem ser sintetizadas no laboratório (ROCHA, 2018). Além de possuir uma estrutura porosa é caracterizada pelo tamanho do seu poro, assim encontrada nos tamanhos, extragrande, grande, médio e pequeno. As zeólitas naturais são capazes de remover alguns metais, como clinoptilolita que é utilizada para a retirada de chumbo, cádmio e cromo. Já argila estratificada é empregada na remoção de íons de cobre, zinco e níquel de esgoto (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Recentemente, a utilização da Vermiculita como material adsorvente tem se destacado devido à sua propriedade de troca iônica, semelhante às Zeólitas e a algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes e na purificação de águas residuais ricas em sais dissolvidos. O termo vermiculita pode ser utilizado para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, sendo sua composição variável. No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer o melhor aproveitamento econômico do bem mineral (SILVA, 2010).

O carvão ativo é amplamente utilizado por apresentar elevada capacidade de remoção de íons metálicos, função tanto de sua alta área superficial específica, decorrência da alta porosidade, quanto sua afinidade por compostos poluentes, tais como corantes orgânicos, agrotóxicos, cobre, cromo, cádmio, chumbo. Isso se deve à ocorrência significativa de grupos funcionais superficiais com afinidade para esses adsorvatos, justificando a grande relevância desse adsorvente no tratamento de efluentes industriais. O carvão ativo pode ser gerado a partir de diversos materiais carbonáceos, como a celulose e lignina, lignocelulósico. Na literatura, encontram-se

vários trabalhos envolvendo esse tipo de precursor para a obtenção de carvão ativo, sendo que, os mais tracionais são os precursores provenientes de cascas de frutas e estruturas vegetais, assim como resíduos de industriais (MOREIRA, 2010).

2.6.1. Biossorventes

Os adsorventes naturais são denominados biossorventes e apresentam na sua parede celular uma ampla variedade de grupos orgânicos como ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e amidas que podem reter contaminantes na sua superfície. Neste sentido, sua vantagem principal é que são abundantes na natureza, sem valor comercial que normalmente são descartados na forma de resíduos agroindustriais como resíduos de maçã, sabugo de milho, casca de soja, amendoim e entre outros (LIMA, 2017).

Os Subprodutos agrícolas são na sua maioria compostos de lignina e celulose, bem como de outros compostos contendo grupos funcionais, que incluem álcoois, aldeídos, cetonas, e carboxilas, fenóis e éteres. Esses grupos são capazes de se ligar aos metais pesados através da substituição de íons de hidrogênio com íons metálicos em solução, ou por doação de um par de elétrons a partir desses grupos para formar complexos com íons metálicos em solução (BARROS, 2017).

As algas marinhas vêm sendo amplamente estudadas por serem considerados uma classe promissora de biossorventes. Consideras também como uma fonte de baixo custo, por serem cultivadas com baixa necessidade de nutrientes e podendo ser reaproveitadas de algas utilizadas para produção de biocombustível, as algas marinhas, principalmente as marrons *Sargassum vulgare*, apresentaram bons resultados quando utilizados como biossorventes. Suas propriedades adsorptivas correspondem aos grupos carboxilas, hidroxilas, sulfatos, e grupos aminas presentes parede celular, no qual, suas propriedades físico-químicas contribuem na eficiência do processo de adsorção.

Outra classe promissora de biossorvente que vem se destacando nos últimos anos são as biomassas de microrganismo, tais como bactérias, fungos e leveduras. Segundo Barros (2017), a interação entre o metal pesado e os microrganismos acontece por intermédio de seu metabolismo, visto que, ao penetrar na célula, os íons metálicos podem se localizar em organelas, ou ligar-se a proteínas, deslocando

alguns íons de suas posições habituais, prejudicando assim, as funções metabólicas. Entre os fungos, as leveduras são as mais exploradas cientificamente, devido ao fato de serem organismos eucarióticos mais facilmente manipulados e, assim, servirem de excelente modelo para o estudo.

2.6.2. Biossorção

A biossorção apresenta-se como uma técnica economicamente viável empregada na remoção de metais pesados em efluentes, sendo definida como um processo de adsorção pela retenção, remoção ou recuperação destes contaminantes de uma solução (efluentes) pela utilização da biomassa vegetal ou de microrganismos. Consoante a Lima (2017) a biossorção é capacidade da biomassa em adsorver poluentes em sua superfície através de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, que em pH neutro tornam-se desprotonados, onde a carga negativa é capaz de remover os cátions em solução por meio de processos como complexação, troca-iônica e adsorção. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos, além de ser um processo de baixo custo.

O comportamento e desempenho da biossorção são afetados pelas características físico-químicas dos biossorventes, além do processo e suas condições de funcionamento. As características dos biossorventes incluem a composição, estrutura, tipo de grupos funcionais carregados e descarregados e o tamanho de partícula. Outro fator relatado na literatura são que para os solventes de biomassa, a composição da parede celular influencia tanto a capacidade de absorção/dessorção e seletividade. Estes fatores requerem essencial atenção, pois estes podem variar de acordo com o biossorvente. Observa-se ainda, que os principais parâmetros de funcionamento são: pH, temperatura, concentração inicial do adsorvato, dose do biossorvente, tempo de contato, velocidade de agitação, características físico-químicas do adsorvente, e modo de operação (LIMA,2017).

Segundo Barros (2017), os materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são fontes de adsorventes de baixo custo, geralmente, estes são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto,

estes materiais são baratos e têm pouco valor econômico. Com isso, a biossorção surge como um processo alternativo em decorrência de características como preço reduzido do material biossorvente, aplicação em sistemas com capacidade de desintoxicar grande volume do efluente com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica.

2.7. Levantamento bibliográfico

A pesquisa bibliográfica de trabalhos na literatura foi realizada de forma exploratória, com perfil qualitativo e quantitativo. Esse levantamento foi direcionado a trabalhos que tenham como temática principal a abordagem de materiais adsorventes propostos para adsorção de íons metálicos em efluentes. Os trabalhos foram pesquisados nas seguintes bases de dados:

- a) Portal Capes;
- b) Portal Scielo;
- c) Repositórios de dissertações e teses.

A busca destes trabalhos compreendeu dos anos de 2000 a 2020. A abrangência deste período visou a investigação da evolução das pesquisas desses materiais adsorventes, em função do aumento observado na geração de efluentes industriais e domésticos, na última década.

2.7.1. Análise dos dados

A partir dos trabalhos pesquisados, foram classificados de acordo com os seguintes parâmetros:

- a) Ano de publicação;
- b) Tipo de publicação;
- c) Tipo de idioma utilizado;
- d) Íons metálicos de interesse;
- e) Material adsorvente utilizado;
- f) Tipo de modelo matemático (isoterma) aplicado;
- g) Tipo de efluente tratado (industrial, doméstico ou sintético);
- h) Eficiência do material na adsorção (alta, média ou baixa).

2.8. Metais pesados comumente explorados nas pesquisas bibliográficas

Entre os métodos clássicos de tratamento de efluentes industriais e domésticos, a adsorção apresenta algumas vantagens sobre os demais, tais como, baixa geração de resíduos, fácil recuperação de metais pesados, baixo custo e possibilidade de reutilização do adsorvente. Neste sentido, a partir de uma análise criteriosa realizou-se uma pesquisa bibliográfica, objetivando a busca por trabalhos científicos que tinham como temática a abordagem de diferentes materiais adsorventes propostos para adsorção de íons metálicos em efluentes. No levantamento bibliográfico foram selecionados 50 trabalhos, nos quais, 31 correspondem a artigos (15 língua estrangeira e 16 nacional), 14 dissertações e 5 teses, sobre o tema.

Verificou-se na pesquisa bibliográfica que dentre os 50 trabalhos científicos analisados, os íons metálicos comumente explorados foram o Cu(II), correspondendo a 56%, Cd(II) e Pb(II), ambos 42% e Zn(II) 36%. O cobre é extremamente útil e muito aplicado industrialmente, principalmente na área da eletrônica, energia, saúde e das novas tecnologias. É um material fundamental na mineração, na produção de ligas metálicas, equipamentos químicos e entre outros setores. Consoante a Hackbarth (2014), embora o cobre seja essencial aos seres humanos, em excesso no meio ambiente pode causar danos à saúde, causando um impacto ecológico no ecossistema devido a sua toxicidade e tendência a se bioacumularem prejudicando os seres vivos.

O cobre possui mais dificuldade de atingir as águas subterrâneas por não possuir mobilidade. Entretanto, em águas na superfície atinge distâncias longas na forma de íons livres. Quando liberado ao solo ele se une aos minerais e a matéria orgânica. Segundo Lunardi (2015, p. 31-32), a exposição ao cobre pode causar irritações no nariz, boca, olhos, dores de cabeça e estômago, mal-estar, vômitos e diarreia. Altas concentrações podem danificar os rins e mesmo levar a morte.

O cádmio é um elemento químico reconhecido por sua toxicidade biológica e ambiental, podendo ser um agente cancerígeno contribuindo para inúmeros problemas à saúde humana. Sua contaminação no meio ambiente se deve ao cádmio

ser um subproduto da exploração do zinco e chumbo, além da aplicação em indústrias elétricas e galvanizada, por sua propriedade não corrosiva. O cádmio é matéria prima nas indústrias de plástico e vidro, utilizado como pigmento; e, na indústria de baterias de Ni-Cd, como material de cátodo. Além de fazer parte de várias ligas metálicas (BENAVIDES; GALLEGOS; TOMARO, 2005).

O chumbo é um metal tóxico aos seres humanos e ao meio ambiente, a toxicidade aguda causada por este elemento provoca várias disfunções nos rins, no sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central, resultando em doenças ou morte. Este metal é utilizado principalmente na fabricação de baterias, cerca de 80%, representando 88 mil toneladas de metal, seguido pela produção de óxidos: 12%, correspondendo à geração de 13 mil toneladas e o restante é utilizado em produtos eletrônicos, ligas, soldas, munições, vidros, cerâmicas, totalizando 8% o que representa 9 mil toneladas (KLEINÜBING, 2006).

O zinco encontra-se no ranking de prioridade para remoção e/ou recuperação considerando a combinação de riscos ambientais e de esgotamento de reserva. A ingestão de concentrações extremamente altas desse metal pode provocar alguns sintomas de toxicidade, tais como: náuseas, vômitos, dor epigástrica, letargia e fadiga. As emissões antropogênicas desse metal são provenientes das metalúrgicas, bacias de rejeitos da mineração, cinzas de processos de combustão, e o uso de produtos comerciais, tais como conservantes de madeira e fertilizantes. Também é utilizado em tintas, corantes, pneus, ligas e para prevenir corrosão. O zinco é o quarto metal mais utilizado no mundo depois do ferro, alumínio e cobre (HACKBARTH, 2014).

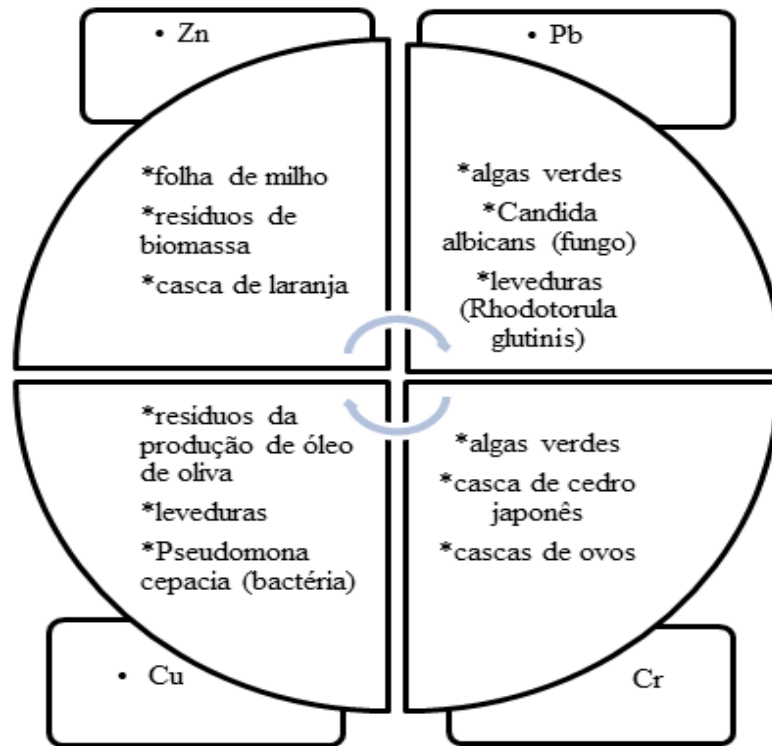
Portanto, a presença em abundância dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Pb(II), e Zn(II) no meio ambiente proveniente de seu intenso uso na atividade industrial, tem gerado um aumento no número de estudos sobre a remoção de íons metálicos em efluentes industriais pela técnica de adsorção. Devido à ampla variedade de biomassa existente para utilização como biossorventes de baixo custo, com elevada afinidade para os íons metálicos, a biossorção constitui uma tecnologia viável para o controle da poluição.

Em geral, os trabalhos científicos analisados consideram as biomassas como adsorventes promissores na remoção de íons metálicos de efluentes. Os bioadsorventes, como por exemplo, a casca de coco verde, casca ou pó de arroz, noz pecã (*Carya illinoensis*), casca de noz pinhão (*Araucaria angustifolia* e *Jatropha curcas* L.), casca de laranja (*Citrus sinensis*), mexerica (*Citrus nobilis*) e maracujá (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa*), mucilagem de figos da Índia (*Opuntia ficus*), assim como resíduos agroindustriais, bagaço de cana-de-açúcar e bagaço do pêndulo de caju; parte de plantas, tais como, pecíolos de buriti, mesocarpo e endocarpo da macadâmia, madeira Paraju (*Manilkara longifolia*), entre outros, representam uma alternativa aos tratamentos de efluentes. As Biomassas vivas ou mortas incluem bactérias, fungos, algas e outras culturas microbianas com diferentes cepas também são usadas como bioadsorventes de baixo custo. Alguns minerais, como a diatomita e vermiculita, assim como outros adsorventes como a argila, turfa e carvão mineral têm apresentado propriedades altamente adsorptivas.

2.9. A aplicação de bioadsorventes no processo de bioadsorção

Segundo Mudhoo et al. (2012), alguns bioadsorventes podem apresentar eficiência elevada para adsorção de inúmeros metais tóxicos, sem propriedades específicas, contudo, existem muitos bioadsorventes que são específicos para determinados tipos de metais. Sendo assim, ao escolher o material a ser utilizado como adsorvente de metais tóxicos, é necessário considerar a origem do mesmo. Na Figura 01 é possível observar os principais bioadsorventes testados e analisados quanto a sua eficiência de remoção de íons metálicos.

Figura 01. Bioadsorventes testados para remoção de diferentes íons metálicos.



Fonte: Adaptado de Mudhoo et al (2012).

Consoante a Tovar et al. (2015), o processo de adsorção pela biomassa residual é atribuído às suas proteínas, carboidratos e componentes fenólicos que contêm grupos carboxila, hidroxila, sulfato, fosfato e amino, que possuem alta afinidade por íons metálicos, facilitando sua captação. É uma tecnologia que permite não só removê-los, mas também tratar resíduos agrícolas que antes não tinham utilidade, além disso, esses materiais bioadsorventes são baratos e de fácil aquisição.

A bioadsorção tem sido aplicada principalmente para tratar soluções sintéticas contendo um único íon metálico. A remoção de um metal pode ser influenciada pela presença de outros metais, uma vez que, os resíduos industriais aquosos contêm várias espécies de compostos poluentes. Rodrigues et al (2006) em sua pesquisa utilizando como bioadsorvente a madeira Paraju (*Manilkara longifolia*) constatou-se que a eficiência na adsorção foi comprometida em decorrência da competição entre os íons Cu(II) e Cd(II) pelos grupos carboxilato que agem na adsorção. Desta forma, observou-se na descrição da experimentação dos trabalhos analisados, que os

efluentes são sintetizados, apenas Ramos et al (2019) utilizou um efluente industrial de galvanoplastia na adsorção de mais de um metal, utilizando como biossorvente a casca do maracujá na remoção dos íons Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Cr(II). Neste estudo, Ramos alcançou capacidades máximas de eficiência na adsorção, superiores a 80% para todos os metais analisados, assim como uma dessorção superior a 90% com eluentes ácidos.

Um dos requisitos básicos dos estudos visando a utilização de biomassa como adsorvente é avaliar sua capacidade de regeneração para ciclos sucessivos de sorção/dessorção. De acordo com Boas et al (2012) o mesocarpo da macadâmia é um bom biossorvente quando comparado com o endocarpo, no qual, o biossorvente modificado quimicamente com NaOH promoveram uma maior biossorção, de aproximadamente 97%. Destaca-se ainda que quanto a dessorção, os resultados obtidos foram satisfatórios (95%), indicando que este material poderá ser reutilizado. Mediante os estudos verificou-se que 80% dos trabalhos apontam que os biossorbentes utilizados, principalmente os provenientes de resíduos agroindustriais e das biomassas vivas e mortas são os que possui os maiores índices de dessorção, podendo ser reutilizados mais de uma vez, os demais não trazem informações sobre o reaproveitamento ou destino do resíduo da adsorção.

2.10. Biossorbentes provenientes de resíduos agroindustriais

Durante o levantamento bibliográfico, observou-se que vários estudos têm sido realizados avaliando a eficácia de biomassas de origem vegetal e animal, bem como outros produtos derivados de seu pré-tratamento físico (lavagem, secagem e moagem) e modificação química. A partir de uma série de investigações, no qual, inúmeros materiais orgânicos e inorgânicos têm sido estudados, verifica-se que os principais materiais usados provêm de resíduos agroindustriais, como descrito na Tabela 3. Estes biomateriais apresentam em comum algumas características estruturais, tais como, rigidez, porosidade, festividade, entre outros. Sua eficiência na remoção de íons metálicos é atribuída a sua composição química, grupos funcionais ou sítios ativos que permite a formação de fortes ligações com os metais.

Tabela 3 - Biomateriais na adsorção de diferentes íons metálicos.

Tipo de Trabalho	Ano de publicação	Idioma	Íons metálicos de interesse	Material adsorvente	Isoterma aplicado	Efluente tratado	Eficiência do adsorvente
Artigo	(Paz, 2018)	Português	Pb (II)	Bagaço de cana-de-açúcar - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Média
Artigo	(Penha et al, 2016)	Português	Co(II) e Ni(II)	Casca de arroz - MQ	Freundlich, Langmuir	Sintético	Média
Artigo	(Ramos et al, 2019)	Português	Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e Cr(II)	Casca de maracujá - MQ	Langmuir e Freundlich	Industrial	Alta
Artigo	(Ferreira et al, 2015)	Português	Cu (II) e Cr(III)	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Mimura et al, 2010)	Português	Cu(II), Al (III), Ni(II) e Zn(II)	Casca de arroz - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Baixa
Artigo	(Sousa; Moreira, 2007)	Português	Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) e Cu(II)	Pó da casca de coco verde - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Média
Artigo	(Chaves et al, 2009)	Português	Zn(II)	Cinza da casca de arroz - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Boas et al, 2012)	Português	Cu(II)	Resíduos de macadâmia (mesocarpo e endocarpo) – com MQ (NaOH) e sem MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta – MQ Baixa – Sem MQ
Artigo	(Rodrigues et al, 2006)	Português	Cu(II) e Cd(II)	Madeira Paraju (Manilkara longifolia) – MQ (Grupos carboxilato agem na adsorção)	Langmuir e Freundlich	Sintético	Baixo (Competição entre os metais pelos grupos de adsorção)
Artigo	(Tovar et al, 2015)	Espanhol	Cr (VI)	Casca de laranja (<i>Citrus sinensis</i>) - MQ	Langmuir	Sintético	Média
Artigo	(Lavado-Meza et al, 2020)	Espanhol	Pb(II)	figos da Índia - <i>Opuntia ficus</i> (casca e mucilagagem) – Sem MQ	Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson	Sintético	Médio
Artigo	(Kebede et al, 2018)	Inglês	Cd(II) , Pb(II) e Cu(II)	pó de semente de Moringa stenopetala – sem MQ	Langmuir e Freundlich	Industrial e sintético	Alta para ambos, industrial e sintético (<90%)
Dissertação	(Moreira, 2010)	Português	Ni(II)	Casca da nogueira-pecã (<i>Carya illinoensis</i>) – Sem Mq	Langmuir e Freundlich	Industrial	Média
Dissertação	(Pino, 2005)	Português	As(V), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II) e Zn(II)	Casca de coco verde (<i>Cocos nucifera</i>) – Sem MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta – Cd(II), Cr(III) e Cr(VI) Média - As(V), Ni(II) e Zn(II)
Dissertação	(Bittar, 2008)	Português	Cd(II), Cu(II), Cr(III) e Pb(II)	Moringa Oleifera (Planta) – Sem MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Dissertação	(Lima, 2017)	Português	Cu(II)	Pecíolos de Buriti – Sem MQ	Langmuir, Freundlich, Temkin e	Sintético	Alta

					Dubinin-Radushkevich		
Dissertação	(Moreira, 2008)	Português	Pb(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Cd(II)	Bagaço de pedúnculo de caju - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Média
Dissertação	(Caretta, 2010)	Português	Cu(II), Cd(II) e Pb(II)	Casca do maracujá amarelo (<i>Passiflora edulis</i> Sims f. <i>flavicarpa</i>) e da mexerica (<i>Citrus nobilis</i>) – Sem MQ	Langmuir	Sintético	Alta
Tese	(Nacke, 2014)	Português	Cr(III), Cd(II), Cu(II) e Zn(II)	Casca de pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i> L.) - Sem MQ	Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich	Sintético	Alta
Tese	(Vaghetti, 2009)	Português	Cu(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III) e Zn(II)	Casca de noz pecã (<i>Carya illinoensis</i>) casca de noz pinhão (<i>Araucaria angustifolia</i>) – Sem MQ	Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson	Sintético	Alta

Legenda: MQ – Modificação Química

Fonte: Dados da pesquisa.

2.11. Zeólitas, argilas, turfas, carvão ativado e minerais como materiais adsorventes no processo de adsorção

Mediante a bibliografia analisada, observa-se que a utilização de zeólitas naturais e sintéticas vem sendo amplamente estudado na última década, devido a sua alta capacidade de troca catiônica e boa adsorção, podendo ser usado como adsorvente de baixo custo (Tabela 4). Em seu trabalho, Rocha (2019) compara os adsorventes - zeólita natural, clinoptilolita, e um geopolímero sintetizado a partir de cinzas de carvão e metacaulim (Argila) - na adsorção de íons Cu(II) dissolvido em solução aquosa. Neste estudo constatou-se que a capacidade de remoção do geopolímero é três vezes maior do que a da zeólita, quando os íons cobre são dissolvidos na água natural previamente tratada. Macêdo (2017) evidenciou em estudos com zeólitas de cinza de carvão sua alta capacidade de adsorção de íons Cu(II), aproximadamente 94%. Entretanto, Kleinübing (2006) em suas pesquisas comprovou a eficiência de adsorção da zeólita natural Clinoptilolita, apresentando resultados superiores comparado aos trabalhos mencionados, no qual, este material possui uma eficiência de 98% na remoção de íons cobre.

Foram analisados dois trabalhos de Fungaro, no qual, ambos apresentam pesquisas utilizando zeólitas de carvão em diferentes condições. Fungaro (2010)

avaliou aplicação de zeólitas de cinzas de carvão em uma mistura de magnetita na remoção de íons Zn(II), Cd(II) e Pb(II), no qual, a capacidade de absorção é comparável as zeólitas naturais, aproximadamente 80%. No outro trabalho Fungaro (2009) evidenciou a utilização de zeólitas de cinzas de carvão na remoção de Zn(II) e Cd(II), apresentando resultados superiores de adsorção 82-99%, comparado ao seu trabalho anterior. Em ambos os dados de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir.

Na literatura, o carvão ativado têm sido o adsorvente mais frequentemente utilizado por sua alta capacidade de adsorção e versatilidade. O carvão ativado pode ter origem mineral ou ser produzido através da carbonização de diversas biomassas, como madeira, casca de coco, casca de noz e outros materiais carbonáceo. Alves (2007) em sua pesquisa demonstrou a alta eficiência de adsorção, superior a 90%, do carvão ativado da casca de coco na remoção dos íons cobre e chumbo. Cechinel (2013) em seus estudos com carvão ativado de ossos bovinos na adsorção do chumbo obteve valores menores de eficiência, 82%, no entanto, seus estudos consideram a adsorção e dessorção simultaneamente, o que não é mencionado no trabalho de Alves (2007). Cechinel observou que para o primeiro ciclo foi obtida uma adsorção de 82% e uma dessorção de 52%, para o segundo e terceiro ciclos, foram obtidos 65% e 54% para adsorção, 54% e 45% para dessorção, respectivamente. É possível verificar que a capacidade de adsorção do carvão diminui aproximadamente 27% entre o primeiro e o terceiro ciclo, mas a recuperação do metal se manteve constante, em torno de 50%, em todos os ciclos. Dentre as justificativas para esse fenômeno, considerou-se que a diminuição da capacidade adsorvente do carvão pode ser resultado de um efeito cumulativo ocasionada por um processo de dessorção não completo. É possível que seja necessário usar uma solução ácida com concentração maior ou um volume maior de solução dessorvente.

Outros materiais naturais que vem sendo amplamente estudados a partir da década de 70 são os argilominerais e turfas. Tomasella (2015) em seus estudos com argila, turfa e carvão mineral na remoção de chumbo, destaca que as argilas possuem propriedades adsorventes que atuam como barreiras geoquímicas, proporcionando elevado potencial de remoção de metais pesados e substâncias tóxicas nos efluentes.

Por outro lado, as turfas vêm sendo estudadas como alternativa tecnológica de adsorvente natural de baixo custo. Em sua pesquisa Tomasella constatou alta eficiência na adsorção de chumbo em efluente industrial pelo carvão ativado (99,4%) e argila (88%), no qual, a turfa apresentou uma baixa adsorção (63,5).

O mineral vermiculita vem sendo estudado como adsorvente por muitos pesquisadores em suas diversas formas, e para diversos objetivos, explorando sua facilidade em ser ativado e modificado. Suas propriedades de superfície, somadas aos altos valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial negativa tornam este material adequado para o uso como adsorvente. Como adsorventes de cátions metálicos tais como cobre (II), chumbo (II) e zinco (II), a vermiculita natural mostrou-se bastante eficiente. Silva (2010) estudou a aplicação da vermiculita na adsorção de íons Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II), no qual, este adsorvente apresentou elevado potencial na remoção destes metais, tanto de forma isolada, quanto combinados em solução, em baixas concentrações, apresentando percentuais de remoção de aproximadamente 100%.

Tabela 4 - Materiais adsorventes na remoção de íons metálicos em efluentes.

Tipo de Trabalho	Ano de publicação	Idioma	Íons metálicos de interesse	Material adsorvente	Isoterma aplicado	Efluente tratado	Eficiência do adsorvente
Artigo	(Fungaro,2010)	Português	Zn(II) e Cd(II)	zeólita de cinzas de carvão -MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Fungaro,2010)	Português	Zn(II), Cd(II) e Pb(II)	zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão com nanopartículas de magnetita (adsorvente magnético) - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Dissertação	(Kleinübing, 2006)	Português	Cd(II), Pb(II) e Cu(II)	zeólita natural Clinoptilolita - MQ	Langmuir	Sintético	Alta
Dissertação	(Rocha, 2019)	Português	Cu(II)	Zeolita natural e Geopolímero produzido através de cinza de carvão - MQ	Langmuir	Sintético	Alta
Dissertação	(Macêdo, 2017)	Português	Cu(II)	Zeólita a partir da cinza de carvão mineral - MQ	Langmuir	Doméstico (aterro sanitário)	Alta
Artigo	(Tomasella, et al 2015)	Português	Pb(II)	Argila, turfa e carvão ativado - MQ	Langmuir	Industrial	Alta
Artigo	(Adebisi, 2017)	Inglês	Pb(II) e Zn(II)	Carvão ativado	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Dissertação	(Cechinel, 2013)	Português	Pb(II)	Carvão ativado de ossos bovinos - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Média

Dissertação	(Fontes, 2010)	Português	Cu(II) e Zn(II)	Diatomita in natura	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Dissertação	(Alves, 2007)	Português	Cu(II) e Pb(II)	Carvão ativado da casca de coco - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Tese	(Franchi, 2004)	Português	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Mn(II)	Turfa – sem MQ e com MQ (HCl)	Langmuir e Freundlich	Industrial	Média
Tese	(Silva, 2010)	Português	Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II)	Vermiculita (mineral) – Sem MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta

Legenda: MQ – Modificação Química

Fonte: Dados da pesquisa.

2.12. Biomassa de algas nos estudos de bioissorção

Entre os tipos mais promissores de bioissorventes estudados está a biomassa de algas, que apresentam macroestrutura rígida e própria e, em alguns casos, tem revelado excelentes propriedades de adsorção de espécies metálicas. A utilização de algas para processos de bioissorção é uma opção viável, devido ao fato de que possui baixo custo e alta capacidade de adsorção, proliferam de forma ubíqua e abundante nas zonas litorâneas dos oceanos mundiais.

A remoção de metais de efluentes líquidos utilizando algas marinhas como bioissorventes ocorre geralmente por troca iônica. Os sítios ativos, principalmente grupos hidroxila, carbonila, ácidos carboxílicos, aminas, amidas, iminas, sulfídricos, sulfonatos e fosfonatos presentes na superfície das algas marinhas encontram-se ocupados por cátions que existem em maior concentração no meio ambiente, como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Porém, quando em contato com íons como Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , os metais alcalinos e alcalinos terrosos são trocados pelos metais de transição (HACKBARTH, 2014).

Seolatto et al (2014) e Kleinübing et al (2010) estudaram a bioissorção de Cu(II), Ni(II) e Cr(III) ambos utilizando a alga *Sargassum filipendula* modificada quimicamente, no entanto a alga de Seolatto foi modificada com $CaCl_2$ enquanto que a de Kleinübing foi acidificada com HCl, este pré-tratamento limita a variação do pH durante o processo de adsorção. Nestes estudos ambos apresentarão alto potencial na adsorção dos íons metálicos em análise.

Embora a literatura relata que entre os diferentes tipos de algas (algas verdes, vermelhas e marrons), as algas marrons têm se destacado das demais pela elevada afinidade pelos íons metálicos, associada principalmente ao elevado conteúdo de alginato (polímero estrutural) na parede celular, Al-homaidan et al (2018) evidencia elevadas capacidades absorptivas de algas verdes. Em seus estudos com Cr (VI), Al-homaidan comprovou que as algas verdes *Cladophora glomerata*, *Enteromorpha intestinalis* e *Microspora amoena* pre-tratadas com ácido possui potencial na adsorção do metal. Outros estudos com diferentes algas são evidenciados na Tabela 5, abaixo.

Tabela 5 - Biomassa de algas na adsorção de íons metálicos.

Tipo de Trabalho	Ano de publicação	Idioma	Íons metálicos de interesse	Material adsorvente	Isoterma aplicado	Efluente tratado	Eficiência do adsorvente
Artigo	(AL-HOMAIDAN et al, 2018)	Inglês	Cr (VI)	Algas verdes, <i>C. glomerata</i> , <i>E. intestinalis</i> e <i>M. amoena</i>	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Módenes et al, 2013)	Português	Cd(II), Cu(II) e Zn(II)	Macrófita aquática: <i>Eichhornia crassipes</i> - MQ	Langmuir, Freundlich e Temkin	Sintético	Alta
Artigo	(Seolatto et al, 2014)	Inglês	Ni(II) e Cr(III)	Alga <i>Sargassum filipendula</i>	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Módenes et al, 2009)	Português	Zn(II)	Macrófita aquática <i>Egeria densa</i> - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Antunes et al, 2003)	Inglês	Cu(II)	Alga marrom <i>Sargassum</i> sp. – sem MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Cossich, 2002)	Inglês	Cr (III)	Alga <i>Sargassum</i> sp. – Sem MQ, usaram ela inteira e moída	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Kleinübing et al, 2010)	Inglês	Cu(II) e Ni(II)	Alga <i>Sargassum Filipendula</i> – MQ com HCl	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Vijayaraghavan et al, 2004)	Inglês	Cu(II)	Alga <i>Ulva reticulata</i>	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Cazón, 2013)	Inglês	Cr (III)	Macroalgas marinhas marrons (<i>Macrocystis pyrifera</i> e <i>Undaria pinnatifida</i>) – MQ com CaCl ₂	Langmuir	Sintético	Alta
Dissertação	(Guedes, 2007)	Português	Zn(II), Mn(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II)	Macroalgas vermelhas (<i>Gracilaria Lemaneiformis</i> e <i>Hypnea Musciformis</i>)	Langmuir	Sintético	Média
Tese	(Hackbarth, 2014)	Português	Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Zn(II)	Alga <i>Pelvetia canaliculata</i> (Linnaeus) -MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Média

Legenda: MQ – Modificação Química

Fonte: Dados da pesquisa.

O processo de biossorção através de algas é considerado simples, com pouca geração de resíduos, fácil de operar e com possibilidade de regeneração do adsorvente. Além de cultivar as algas especialmente com a finalidade de transformá-la em um adsorvente, pode-se optar por utilizar os resíduos das mesmas e que são gerados em alguns processos, como exemplo os resíduos de algas gerados a partir da produção de biodiesel, posteriormente ao processo de extração. Nesse caso, haveria reaproveitamento do resíduo gerado e, conseqüentemente, redução de custos com tratamento ou destinação final adequada para os resíduos de algas (BULGARIU, 2016).

2.13. Biomassa de microrganismos

A biossorção pela utilização de biomassas microbianas como bactérias, fungos e leveduras, destaca-se como uma grande alternativa para remoção de metais, pois, quando comparada com os processos convencionais, apresenta inúmeras vantagens como a biomassa pode ser reutilizada; os metais podem ser removidos da solução independentemente do grau de toxidez; os tempos de operação são pequenos quando o equilíbrio é alcançado; não produz compostos secundários com toxicidade e pode ser altamente seletiva (FERREIRA et al, 2007).

García et al (2016) em seus estudos com cepas bacterianas *Bacillus sp* na remoção de Cd(II), Cr(III) e Pb(II) avaliou a capacidade adsorptiva mediante tratamentos alcalinos e ácidos, a fim de determinar as condições de adsorção máxima. A capacidade de adsorção com tratamento ácido, HClO₄, foi inferior à do biossorvente com tratamento alcalino com NaOH. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que o tratamento alcalino é mais eficaz na remoção dos metais, pois, após 5 minutos o processo de biossorção removeu 90% dos íons. As possíveis razões para isso é que em pH menor que 3, os polímeros são protonados e restringem a entrada de íons metálicos, e em pH mais alto, os grupos responsáveis pela retenção de metais são carregados negativamente facilitando a ligação dos íons metálicos, resultando em uma capacidade de atração eletrostática mais favorável de Cd(II), Cr(III) e Pb(II). Os demais estudos com outras bactérias foram investigados e descritos na Tabela 6.

Entre os fungos, as leveduras são as mais exploradas cientificamente, devido ao fato de serem organismos eucarióticos mais facilmente manipulados e, assim, servirem de excelente modelo para o estudo. A *Saccharomyces cerevisiae* é utilizada na produção de álcool etílico por fermentação, do qual o Brasil produz cerca de 13 bilhões de L por ano, como também em panificação; é também conhecida por acumular grandes quantidades de metais em meios aquosos. Ferreira et al (2007) e Del Rio et al (2004) comprovaram a eficiência adsorptiva superior a 90% da levedura *Saccharomyces cerevisiae* na remoção dos metais chumbo e cádmio. Considerando que a recuperação do metal pode chegar a 100% e viabilizar o uso de biomassa morta e a possibilidade de reutilização em ciclos sucessivos.

Tabela 6 - Biomassa proveniente de microrganismos na adsorção de metais.

Tipo de Trabalho	Ano de publicação	Idioma	Íons metálicos de interesse	Material adsorvente	Isoterma aplicado	Efluente tratado	Eficiência do adsorvente
Artigo	(Davi, 2020)	Português	Cd(II)	Bactéria <i>Bacillus mycoides</i> - MQ	Langmuir e Redlich-Peterson	Sintético	Média
Artigo	(Hussein, 2004)	Inglês	Cr (VI), Cu (II), Cd (II) e Ni (II)	Bactérias da família <i>Pseudomonas</i> - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Média
Artigo	(Ferreira et al, 2007)	Português	Pb(II)	Levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(García, 2016)	Inglês	Cd(II), Cr(III) e Pb(II)	Cepas de <i>Bacillus</i> sp - MQ	Langmuir	Sintético	Alta
Artigo	(YILMAZ et al, 2010)	Inglês	Cu(II)	Bactéria láctica <i>Enterococcus faecium</i> - MQ	Langmuir e Freundlich	Sintético	Alta
Artigo	(Barros et al, 2003)	Inglês	Cd(II)	Fungo <i>Aspergillus niger</i> - MQ	Langmuir e Freundlich	Industrial	Alta
Dissertação	(Del Rio et al, 2004)	Português	Cd(II)	Levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> - MQ	Langmuir	Sintético	Alta

Legenda: MQ – Modificação Química

Fonte: Dados da pesquisa.

2.14. Parâmetros que influenciam no processo de adsorção

A capacidade de remoção de íons metálicos pela biomassa dependerá de certos parâmetros controláveis no processo de adsorção, como pH, tamanho de partícula, temperatura e concentração. Nesse sentido, observou-se que os biossorventes estudados, quase que em totalidade sofrem alguma modificação física,

sendo submetidos a altas temperaturas, assim como inúmeras modificações químicas, alterando o pH da sua fase aquosa. Tovar et al (2015) considera que o pH da solução é um importante parâmetro no controle dos processos de adsorção de metais em diferentes adsorventes, no qual, a adsorção de cátions é geralmente favorecida para valores de pH acima de 4,5, enquanto na adsorção de ânions ocorre em pH baixo, entre 1,5 a 4.

Nesse contexto, verificou-se que em grande parte dos trabalhos analisados a cinética de adsorção dos metais pela biomassa residual ocorre geralmente em pH entre 5 e 6. De acordo com Moreira (2010), este comportamento pode estar associado aos valores de K_p s dos ácidos carboxílicos ou de outros grupos funcionais presentes nas estruturas dos biossorventes. Isto é, quando o pH do meio é próximo ao valor do K_p s ocorre uma maior dissociação desses ácidos, gerando dessa forma, uma maior quantidade de espécies aniônicas responsáveis pela adsorção dos íons metálicos.

A análise dos processos de adsorção é realizada pelo tratamento de dados experimentais em condições de equilíbrio, expressos como isotermas de adsorção. Observamos que as isotermas mais utilizadas nos estudos analisados são as de Langmuir e Freundlich. Os dados experimentais, em maioria seguem o modelo de Langmuir, se ajustando bem à análise de todos os íons metálicos descritos nestes trabalhos. Em relação aos modelos cinéticos aplicados, verifica-se que o equilíbrio de adsorção segue o modelo cinético de pseudo segunda-ordem.

De modo geral, após o levantamento bibliográfico da última década, verificou-se que em decorrência da contaminação ambiental por atividades antropogênicas, as biomassas vêm sendo exploradas como alternativas que sejam tecnicamente eficientes, econômicas e que ao mesmo tempo menos poluentes na remoção de metais pesados em efluentes industriais. Observou-se que os íons metálicos mais estudados foram Cu(II), Cd(II) e Pb(II) e Zn(II), isto se deve a abundância destes metais no meio ambiente, por serem amplamente utilizados em diversos setores industriais. As biomassas provenientes de resíduos agroindustriais são os adsorventes mais explorados na literatura, no entanto, o destino dos resíduos após o

processo de adsorção não são mencionados. Os trabalhos analisados, em maioria apresentam adsorventes eficientes nos processos de adsorção/dessorção de metais.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A busca por alternativas aos métodos convencionais que possuem baixo custo e alta eficiência impulsionou, na última década, a pesquisa sobre utilização de diferentes adsorventes em sistemas de adsorção na remoção de metais pesados em efluentes. Na literatura os biossorventes provenientes de resíduos agroindustriais, vegetais e de microrganismos, como algas, bactérias fungos e leveduras, vêm sendo amplamente explorados e têm apresentado resultados promissores de eficiência na adsorção.

Um dos requisitos básicos dos estudos visando a utilização de biomassa como adsorvente é avaliar sua capacidade de regeneração para ciclos sucessivos de sorção/dessorção. Mediante os estudos verificou-se que aproximadamente 80% dos trabalhos apresentaram que os biossorventes utilizados, principalmente os provenientes de resíduos agroindustriais e das biomassas de microrganismos são os que possuem os maiores índices de dessorção, podendo ser reutilizados mais de uma vez. O carvão ativado, a biomassa residual e de microrganismos, e o mineral vermiculita foram os adsorventes que se destacam por sua alta eficiência na adsorção, sendo superiores a 90%.

Em geral, dentre os íons metálicos explorados os comumente analisados foram o cobre, cádmio, chumbo e zinco. Observa-se que as isotermas mais utilizadas nos estudos analisados são as de Langmuir e Freundlich. Os dados experimentais, em maioria seguem o modelo de Langmuir, se ajustando bem a análise de todos os íons metálicos descritos nestes trabalhos. Em relação aos modelos cinéticos aplicados, verifica-se que o equilíbrio de adsorção segue o modelo cinético de pseudo segunda ordem.

Após o estudo das pesquisas descritas neste trabalho, podemos constatar que dentre os adsorventes explorados as algas têm se destacado dos demais. O processo de adsorção pela utilização da biomassa de algas está entre os mais eficientes, acima

de 90%, um processo considerado simples, no qual, há possibilidade regeneração do adsorvente e reaproveitamento do resíduo gerado. A utilização de algas como biossorvente é uma opção viável não apenas pela alta capacidade de adsorção, mas também devido ao fato de que possui baixo ou nenhum custo, pois, geralmente são coletadas em zonas litorâneas dos oceanos mundiais por se proliferam de forma ubíqua e abundante, e em outros casos são cedidas pelas indústrias de biodiesel como resíduos de extração.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBISI, G. A.; CHOWDHURY, Z. Z.; ALABA, P. A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 958–968, 2017.

ADEBISI, G.A; CHOWDHURY, Z. Z; ALABA, P.A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluente. **Journal of Cleaner Production**, V.148, P.958-968, 2017.

AGUIAR, M.; NOVAES, A. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quim. Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, nº. 6b, p. 1145-1154 maio de 2002.

AL-HOMAIDAN, A. A; et al. Potential use of green algae as a biosorbent for hexavalent chromium removal from aqueous solutions. **Journal of Biological Sciences**, v.25, nº8, p. 1733-1738, 2018.

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, Maceió, 2007.

ANTUNES, W, M; et al. An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. **Journal of Biotechnology**, v.6, nº3, 2003.

BARROS JUNIOR, L. M; et al. Biosorption of cadmium using the fungus *Aspergillus niger*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.20, nº3, 2003.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia e Ciência**, Ceres, v.6, nº.1, p.1-15, 2017.

BENAVIDES, M. P.; GALLEGO, S. M.; TOMARO, M. L. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, p. 21- 34, 2005.

BENDER, A.; SOUZA, J.; VIDAL, C. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 29, nº. 2, p. 571-582, abr/jun de 2019.

BITTAR, D. B. Determinação dos metais pesados Cd, Cu, Cr e Pb nas águas do rio Uberabinha e proposta de adsorção por adsorventes naturais. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

BITTAR, D. Determinação dos metais pesados Cd, Cu, Cr e Pb nas águas do rio Uberabinha e proposta DF adsorção por adsorventes naturais. 2008. 57 f. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

BOAS, N. V; et al. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.16, nº12, p.1359–1366, 2012.

BORBA, J.; et al. Tratamento de efluentes industriais através da utilização de plantas na despoluição da água, associado à decantação e filtração lenta. **Multidisciplinary Journal**, v.5, nº 2, p. 132-137, 2018.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 2 set. 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>. Acesso em: 28 out. 2020.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Publicação do Dou**. Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em:

<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> . Acesso em: 28 out. 2020.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Publicação do Dou**. Brasília, DF, 16 maio. 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 28 out. 2020.

BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium (II) from aqueous media: batch and column studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4525–4533, 2016.

CARETTA, T. O. Avaliação do potencial das cascas de maracujá amarelo e de mexerica como biossorventes de metais pesados. **Dissertação de mestrado** - Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas, 2010.

CASTRO, S. Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades Bentônicas do alto rio das Velhas-MG. 2006. 110 f. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CAZÓN, J. P; VIEIRA, M; DONATI, E. Dynamic Cr(III) uptake by *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida* biomasses. **Journal of Biotechnology**, 2013.

CECHINEL, M. A. P. Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos. **Dissertação de mestrado** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CHAVES, T. F; et al. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. **Quim. Nova**, v.32, nº6, p.1378-1383, 2009.

COSSICH, E. S; TAVARES, C. R. G; RAVAGNANI, T. M. K. Chromium(III) biosorption by *Sargassum sp.* biomass. **Journal of Biotechnology**, v.5, nº2, 2002.

DAVI, D. M. B; et al. Biossorção do íon metálico Cd^{2+} por biomassa bacteriana isolada do efluente da indústria petrolífera imobilizada em alginato. **Braz. J. of Develop.**, v. 6, nº11, p. 92436-92463, 2020.

DEL RIO, D. T. Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. **Dissertação de mestrado** – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103–113, 2016.

FERREIRA, J. M; et al. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. **Quim. Nova**, v.30, nº 5, p.1188-1193, 2007.

FERREIRA, P. P. L; et al. Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **Cerâmica**, v. 61, p. 435-441, 2015.

FONTES, V. A. Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FRANCHI, J. G. Utilização de turfa como adsorvente de metais pesados: o exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados. **Tese de doutorado** – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

FUNGARO, D. A; IZIDORO, J. C; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Ecl. Quím.**, v. 34, nº1, p.45-50, 2009.

FUNGARO, D. A; YAMAURA, M; GRACIANO, J. E. Remoção de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. **Quim. Nova**, V. 33, Nº 6, p.1275-1278, 2010.

GARCÍA, R. et al. Biosorption of Cd, Cr, Mn, and Pb from aqueous solutions by *Bacillus sp* strains isolated from industrial waste activate sludge. **Rev.Esp.Cienc.Quím.Biol**, V.19, nº 1, 2016.

GASPER, J.; PITOL-FILHO, L. Tratamento de soluções aquosas de íons cálcio usando casca de arroz em batelada e em leito empacotado. **Revista de Engenharia Química e Química**, v. 2, n. 1, p 29-38, 2016.

GUEDES, R. C. C. Uso de macroalgas vermelhas (*Gracilaria Lemaneiformis* e *Hypnea Musciformis*) como espécies bioindicadoras da poluição por metais pesados. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

HACKBARTH, F. V. Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha *Pelvetia Canaliculata* como adsorvente. **Tese de doutorado** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

HEYLMANN, K. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêsego no tratamento de efluente têxtil. 2015. 74 f. **Monografia** – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

HUSSEIN, H; IBRAHIM, S. F; KANDEEL, K. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas sp*. **Journal of Biotechnology**, v.7, nº1, 2004.

KEBEDE, T. G. et al. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by *Moringa stenopetala* seed powder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1378–1389, 2018.

KEBEDE, T. G; et al. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by *Moringa stenopetala* seed poder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1378-1389, 2018.

KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. **Dissertação de mestrado** - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2006.

KLEINÜBING, S. J; et al. Characterization and Evaluation of Copper and Nickel Biosorption on Acidic Algae *Sargassum Filipendula*. **Materials Research**, v.13, n°4, p. 541-550, 2010.

LAVADO-MEZA, C; et al. Biosorción de plomo (II) en solución acuosa con biomasa de los cladodios de la tuna (*Opuntia ficus indica*). **Rev. Colomb. Quim.**, v. 49, n° 3, p. 36-46, 2020.

LIMA, S. N. P. Caracterização das fibras de buriti e sua aplicabilidade como adsorvente de metais e corantes. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2017.

LIMA, V.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n° 4, p. 199-205, novembro 2011.

LUNARDI, K. Avaliação da presença de metais pesados nas águas do Arroio Barracão do município de Guaporé – RS. 2012. 97f. **Monografia (Ciências Exatas e Tecnológicas)** – Centro Universitário Univates, Lajeado, 2012.

MACÊDO, A. N. Estudos sobre adsorção de íons metálicos em efluentes líquidos provenientes do aterro controlado do aurá – Ananindeua. **Dissertação de mestrado** - Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.

MIMURA, A. M. S; et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Quim. Nova**, v. 33, n° 6, p.1279-1284, 2010.

MÓDENES, A. N; et al. Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *egeria densa*. **Eng Sanit Ambient**, v.14, n°4, p.465-470, 2009.

MÓDENES, A. P; et al. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **R. Esc. Minas**, v.66, n°3, p.355-362, 2013.

MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. **Dissertação de mestrado** - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço de pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MUDHOO, Ackmez; GARG, Vinod; WANG, Shaobin. Removal of heavy metals by biosorption. **Environmental Chemistry Letters**. v.10, n.2, p.109-117, 2012.

NACKE, H. Remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso. **Tese de doutorado** – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.

NASCIMENTO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PAZ, J. E. M; GARNICA, A. I. C; CURBELO, F. D. S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado. **Holos**, v.8, 2018.

PENHA, R. S. Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co^{2+} and Ni^{2+}). **Rev. Virtual Quim**, v. 8, n° 3, p.588-604, 2016.

PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). **Dissertação de mestrado** – Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PIOSEVAN, M. Tratamento de efluentes industriais utilizando eletrofloculação com eletrodos de alumínio e ferro. 2017. 90f. **Dissertação de Mestrado** – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2017.

RAMOS, B. P; et al. Casca de maracujá como adsorvente de íons metálicos em efluente de galvanoplastia. **Braz. J. of Develop.**, v. 5, n°6, p. 6076-6091, 2019.

ROCHA, A. Avaliação de materiais alternativos como adsorventes na remoção de ureia em efluentes industriais. 2018. 58f. **Monografia** – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

ROCHA, A. C. C. Adsorção de íons cobre utilizando geopolímero produzido a partir de cinzas de carvão ou zeolita natural. **Dissertação de mestrado** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

RODRIGUES, R. F; et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Eng. sanit. Ambiente**, v.11, n°1, p.21-26, 2006.

SEOLATTO, A. A; et al. BIOSORPTION STUDY OF Ni²⁺ AND Cr³⁺ BY *Sargassum filipendula*: KINETICS AND EQUILIBRIUM. n **Journal of Chemical Engineering**, v.31, n°1, p.211-227, 2014.

SILVA, N. Emprego do bagaço de cana na adsorção de metais em soluções aquosas. 2017. 27f. **Monografia** - Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, 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, Natal, 2010.

SILVA, R. Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente. 2010. 88 f. **Tese de Doutorado** - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SOUSA, F. W; MOREIRA, S. A. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Quim. Nova**, v.30, n° 5, p.1153-1157, 2007.

SOUZA, A.; MORASSUTI, C.; DEUS, W. Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. **ACTA Biomedica Brasiliensia** , Dourados, v. 9, n° 3, p. 95-106, dezembro de 2018.

TOMASELLA, R. C; et al. Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção de chumbo e toxicidade de um efluente industrial. **Eng Sanit Ambient**, v.20, n°2, p.251-258, 2015.

TOVAR, C. T.; et al. Absorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascaras de naranja (*Citrus sinensis*). **Producción + Limpia**, v.10, n°1, 2015.

VAGHETTI, J. C. P. Utilização de biossorventes para a remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos. **Tese de doutorado** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K; et al. Copper removal from aqueous solution by marine green alga *Ulva reticulata*. **Journal of Biotechnology**, v.7, n°1, 2004.

WANG, P. et al. Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: PH effect, kinetics, isotherms and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 533–544, 2015.

YILMAZ, M; et al. Removal of copper(ii) ions from aqueous solution by a lactic acid bacterium. **Journal of Chemical Engineering**, V. 27, N° 02, p. 309 - 314, 2010.