

CAPÍTULO 15

A UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS COMO TECNOLOGIA SUSTENTÁVEL NA SORÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS¹¹

Izabela Gouveia Nascimento
Erica Souto Abreu Lima
Érika Flávia Machado Pinheiro
David Villas Boas Campos

RESUMO

Devido ao aumento populacional no mundo, atividades, especialmente, dos setores agrícola, pecuário e industrial, tem se intensificado no decorrer dos anos. O Brasil possui uma grande área de produção agropecuária e agroindustrial que, apesar da importância econômica, promovem a geração de resíduos sólidos e líquidos (efluentes) com alto teor poluente. Dentre os principais poluentes observados nestes efluentes, os metais, na forma de íons metálicos dissolvidos em água, se afiguram como extremamente nocivos ao ambiente e são uma das grandes preocupações dos órgãos de proteção ambiental. A adoção de tecnologias sustentáveis para o tratamento de efluentes permite o conhecimento acerca das características químicas e físicas destes resíduos e, por meio disso, é possível determinar o melhor tratamento a ser aplicado para a remoção de contaminantes. Dentre as tecnologias utilizadas, pode-se citar a exploração de resíduos de origem vegetal ligno-celulósico oriundos dos setores agrossilvícolas e agroindustriais como fontes alternativas com bons desempenhos quando utilizados, principalmente, na retenção de íons metálicos por meio do processo de biossorção. Este tratamento faz uso da biomassa de qualquer origem no processo de adsorção de poluentes. É considerado de fácil operacionalização, eficiente, de boa relação custo-benefício. A adsorção é um fenômeno de superfície, que se baseia na retenção de substâncias na área superficial de um determinado biossorvente. Por isso, é de suma importância o conhecimento sobre as características da biomassa a ser utilizada, assim como o mecanismo de adsorção para que se possa avaliar o potencial de uso do adsorvente escolhido. Esse capítulo aborda a composição química do material adsorvente, os fatores que afetam o processo de biossorção de metais e finaliza apresentando os principais modelos utilizados para descrever a adsorção de metais.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa, biossorção, efluentes, tecnologias sustentáveis.

INTRODUÇÃO

O mundo contemporâneo tem encarado ameaças que demandam uma grande transformação no sistema agroalimentar de forma a garantir a sustentabilidade do mesmo. No tocante a isso, este é um tema que tem recebido bastante atenção devido aos impactos negativos provocados ao longo dos anos, sobretudo, através da Revolução Industrial (FAO, 2022; TIOSSI & SIMON, 2021).

¹¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Em meio a temática ambiental, é sabido que estamos vivenciando a década da Agenda 2030 da ONU que tem como missão “fornecer suporte técnico e institucional às ações governamentais para a formulação e reformulação de políticas públicas e programas nacionais de desenvolvimento.” (IPEA, 2018). Essa agenda preza pela implantação, desenvolvimento e monitoramento dos dezessete Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) que, de acordo com as Nações Unidas – Brasil (2022), “são um apelo global para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima”, de forma a contribuir, por meio de pesquisas e tecnologias, com a sustentabilidade mundial.

É conhecido que uma atividade que gere resíduos, principalmente os líquidos, detenham de uma alternativa de tratamento para que este não seja despejado diretamente no meio ambiente, promovendo, assim, impactos diretos ao solo e aos corpos d’água, além da emissão de gases de efeito estufa (GEE) e geração de odores desagradáveis, colocando em risco a saúde pública. O uso de ‘tecnologias verdes’ apropriadas e avançadas para a utilização no tratamento de efluentes permitem que os setores da economia conheçam as características de seus resíduos e, por meio disso, possam determinar o melhor tratamento para eliminação de contaminantes.

Acerca disso, a busca por técnicas ambientalmente sustentáveis, para o tratamento de efluentes com alta carga poluidora em sua composição, vem sendo cada vez mais explorada. Dentre elas, podemos citar o uso de resíduos dos setores agrossilvícolas e agroindustriais como fontes alternativas que apresentam bons desempenhos quando utilizados, principalmente, na retenção de íons metálicos presentes em diversos tipos de efluentes.

O Brasil produz grandes quantidades destes resíduos, que podem ser reutilizados na recuperação de diversos recursos energéticos, além de mitigar a poluição, promover o uso sustentável dos recursos naturais disponíveis e, por fim, agregar valor a biomoassa orgânica gerada (MORAIS et al., 2021). A exploração dos resíduos agrícolas surge como uma tecnologia alternativa sustentável que, ao ser objeto de estudos, acaba por estimular a utilização dos mais variados tipos de matérias-primas de baixo custo, agregando-lhes valor e mostrando, de maneira científica, outros usos que resíduos mal aproveitados podem ter.

O conhecimento e as tecnologias de que se dispõe para o tratamento de resíduos agrícolas podem reduzir consideravelmente os impactos ambientais. No entanto, a utilização desses tratamentos continuará sendo pouco abrangente enquanto o conceito de que os ecossistemas são fornecedores de recursos gratuitos e ilimitados continuar sendo reforçado, ou enquanto não houver uma fiscalização ampla para o cumprimento da Política Nacional de

Resíduos Sólidos – PNRS (Lei N° 12.305/2010). Dito isto, é preciso reconhecer que esse modo de olhar para a natureza necessita ser revisto. Nesse capítulo serão tratados os aspectos ligados à composição química bem como a influência da biomassa vegetal quando submetida a um tratamento; e as possibilidades de reutilização dos resíduos orgânicos por meio de tratamento *low cost* são assuntos abordados nesse Capítulo.

A biomassa vegetal (ou animal) também pode ser utilizada como bioissorvente, no processo de adsorção de, por exemplo, metais pesados, corantes, gases e microrganismos patogênicos. Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto, o material adsorvente pode encarecer o processo. Além disso, muitos adsorventes não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo. No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, fontes alternativas de sorção têm sido investigadas, como os denominados bioissorventes, os quais são adsorventes eficientes, sustentáveis, de baixo custo e de fácil operacionalização. Os bioissorventes de origem vegetal são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios de adsorção, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, capazes de adsorverem as espécies metálicas por processos de troca iônica ou de complexação.

Os resíduos agrícolas, quando modificados, podem ter um efeito ainda melhor na adsorção. Os autores acreditam que o desenvolvimento de tecnologias verdes eficientes será a direção no desenvolvimento da adsorção biológica. A utilização dos resíduos agrícolas como adsorventes pode não apenas reduzir o descarte do mesmo no ambiente de forma inadequada, mas também atingir o objetivo de reciclar e tratar os resíduos sólidos orgânicos, conforme a PNRS (Lei N° 12.305/2010).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

A biomassa de origem vegetal que pode ser utilizada no processo de adsorção compreende o material resultante das colheitas das culturas e produções agrícolas. São constituídos basicamente das folhas e as hastes das plantas, comumente chamados de palha. A retirada desses resíduos orgânicos do terreno de cultivo para utilização em outros fins deve ser realizada de maneira racional, pois quando permanecem na área de plantio exercem importante papel agrícola, contribuindo para a proteção dos solos, entre os períodos de colheita e novo plantio, retendo a umidade do solo, protegendo a biota, evitando a erosão e restaurando os nutrientes que foram extraídos pela planta.

Essencialmente, dois constituintes da biomassa vegetal que alcançam a superfície do solo para decomposição são utilizados para a produção de energia e podem ser utilizadas para tratar água residuária: os tecidos do parênquima e os tecidos lenhosos. As células do parênquima são observadas no tecido verde das folhas e no córtex das raízes finas. Os tecidos lenhosos formam o xilema e o tecido de suporte, o esclerênquima. As diferentes camadas da parede celular lenhosa (lamela média, parede primária, parede secundária e parede terciária) podem ser diferenciadas na estrutura e na composição química (KÖGEL, 2002). A lamela média, que atua como substância cimentante ou ligante entre as células, é constituída de pectina e, nos tecidos lenhosos, também possui lignina (KÖGEL, 2002). A parede primária e a lamela média possuem a maior concentração de lignina (40-60%), enquanto que, na parede secundária a concentração é de 20-30% (FENGEL & WEGENER, 1984). O principal composto orgânico da biomassa vegetal são os polissacarídeos e a lignina, mas há também a presença de biopolímeros alifáticos e taninos (KÖGEL, 2002).

A lignina é uma macromolécula de alto peso molecular, consistindo de unidades fenil propano (KÖGEL, 2002). Também pode contribuir com carga negativa na superfície, por possuírem grupamentos funcionais ácidos, como o fenol (STEVENSON, 1982). Após os polissacarídeos, a lignina é o mais abundante biopolímero na natureza e um grande fornecedor de resíduos para a biomassa terrestre. As unidades primárias de construção da lignina são o álcool coniferil, sinapil e cumaril. (KÖGEL, 2002). Uma parte da celulose ou da hemicelulose está ligada a lignina, formando o complexo ligno-celulose ou ligno-polissacarídeo (KÖGEL, 2002).

Os compostos derivados de carboidratos, aminoácidos e proteínas, lipídeos, ácidos orgânicos, compostos fenólicos e ligninas, provenientes da biomassa vegetal, são chamados de biomoléculas. Esses compostos orgânicos, já identificados na química orgânica, possuem influência nas reações ácido-base, na complexação de metais e na agregação e/ou floculação das partículas do solo ou do efluente. A acidez de um composto orgânico depende da natureza do grupo funcional reativo envolvido e da conformação estrutural do grupamento na molécula (STEVENSON, 1982). As cargas negativas geradas na superfície de uma biomolécula são balanceadas com cátions (cálcio, magnésio, sódio, potássio) que se encontram na solução do solo (STEVENSON, 1982) ou num efluente a ser tratado.

Como biomassa de origem animal pode-se destacar os esterco ou dejetos animais, que é uma mistura de urina e fezes, mas o esterco animal também pode conter outros materiais

(CHRISTENSEN & SOMMER, 2013). O estrume animal depositado na cama animal é uma mistura de fezes e urina com cama (palhada de resíduos vegetais), alimentos e água derramados.

O conteúdo e a composição química da matéria orgânica no esterco animal dependem inteiramente: (i) da espécie animal, (ii) da nutrição animal e (iii) do sistema de produção animal (intensivo ou extensivo, incluindo o manejo do esterco). Os dois primeiros influenciam a matéria orgânica excretada na forma de fezes e urina, pois existe uma grande diferença da dieta dada aos ruminantes e aos monogástricos. A urina contém nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) que não foi incorporado no tecido animal, no leite ou ovos, ou excretados como fezes. As fezes contêm material celular do estômago e intestinos, microrganismos e nutrientes vegetais, e matéria orgânica que não foi absorvida pelo animal (CHRISTENSEN & SOMMER, 2013).

Os carboidratos constituem a maior fração do material orgânico do esterco animal, seguidos por proteínas, lipídios, lignina e ácidos graxos voláteis. Os componentes orgânicos incluem compostos com os grupos funcionais carboxila, hidroxila, tiol e fenol (ERIKSEN, 2010 *apud* SOMMER et al., 2013), que no intervalo de pH do esterco contribuirão com carga negativa da matéria orgânica. A composição dos componentes orgânicos e o pH influenciam a carga das partículas e isso pode afetar a floculação e também a adsorção de cátions nas partículas de matéria seca no líquido e no esterco sólido (JENSEN & SOMMER, 2013).

BIOSSORÇÃO: UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA REMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS

A qualidade dos recursos hídricos é constantemente comprometida devido à lançamentos impróprios de efluentes industriais e fertilizantes. Esses efluentes podem conter elevados níveis de metais pesados, e com isso, provocar sérios danos ao meio ambiente e a saúde humana (BURGS et al., 2018). Neste contexto, a busca por novas tecnologias para o tratamento de diversos compartimentos ambientais contendo substâncias tóxicas e cumulativas, tais como os metais pesados, vêm ganhando espaço.

A biossorção surgiu como uma alternativa sustentável para a remediação de áreas contaminadas por metais pesados, já que é caracterizada como um processo viável, limpo, menos impactante e de baixo custo (HLIHOR et al., 2017; LU et al., 2017). O processo ocorre em diferentes etapas, que engloba as seguintes fases: a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal. (KYZAS et al., 2013; SILVA et al., 2014).

A captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo relativamente rápido, independente de energia, podendo ser reversível, que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (PODSTAWCZYK et al., 2015). Dessa forma, o uso de resíduos agroindustriais para a remoção de metais pesados em águas residuais tem se mostrado uma alternativa promissora devido a afinidade que compostos naturais tem com elementos metálicos (PINO & TOREM, 2011). Essa afinidade ocorre devido aos diferentes grupos funcionais existentes na superfície da partícula, tais como, carboxila, hidroxila, aminas, sulfetos e fosfatos, grande superfície de contato e boa porosidade (SILVA et al., 2013; GUPTA et al., 2020). Além dos grupos funcionais citados anteriormente, subprodutos agrícolas geralmente são compostos por lignina e celulose, que são substâncias que também possuem a capacidade de se ligarem aos metais pesados formando complexos que os imobilizam (RODRIGUES et al., 2017).

Diferentes mecanismos estão envolvidos no processo de bioissorção, podendo ocorrer individualmente ou de forma simultânea, eles são diferenciados de forma qualitativa e quantitativa, dependendo da origem da biomassa e do seu processamento. Segundo Silva et al. (2014), seis mecanismos funcionam em sinergismo, que são: (i) Complexação: formação de um complexo por meio da associação de duas espécies; (ii) Coordenação: ligação covalente de um átomo central com outros átomos; (iii) Quelação: os complexos formados por um composto orgânico são unidos por pelo menos dois sítios; (iv) Troca iônica: formação de complexos a partir do intercâmbio de íons; (v) Adsorção: sorção através da superfície do tecido orgânico; e (vi) Precipitação inorgânica: modificação no meio aquoso levando a precipitação do despejo.

O uso de resíduos naturais como adsorventes apresenta grandes vantagens por exigirem pouco processamento e serem abundantes na natureza, sendo considerados de baixo custo, além de, apresentar alta capacidade de acumular contaminantes e suportar vários ciclos de sorção e dessorção (GONÇALVES JR. et al., 2012). Além disso, uma das principais vantagens do uso desses resíduos como bioissorventes se encontra na possibilidade de sua reutilização, através de um processo relativamente simples de dessorção. A possibilidade de regeneração de um bioissorvente oferece uma economia no método, porém para que seja uma realidade, a dessorção deve manter o bioissorvente eficaz, o eluente deve ser não poluente e o processo deve ser barato. A atratividade do processo também se encontra na possibilidade da recuperação do metal bioissorvido (GHASEMI et al., 2011; ABBAS et al., 2014). No entanto, estudos como o de Barquilla et al. (2019), evidenciaram que após a dessorção do metal pode ocorrer perda de

eficiência do bioissorvente, que pode ser atribuída à perda de massa, alterações nos locais dos sítios ativos e a formação de ligações irreversíveis entre H^+ e o bioissorvente.

Abbas et al. (2014) ainda incluem como vantagens do processo de bioissorção em comparação com os métodos convencionais de remoção de metais pesados, a capacidade de tratar grandes volumes de águas residuais devido à rápida cinética; alta seletividade em termos de remoção e recuperação de metais pesados específicos; capacidade de lidar com vários metais pesados e resíduos mistos; alta afinidade, reduzindo metais residuais abaixo de 1 ppb (parte por bilhão) em muitos casos; investimento de capital relativamente baixo e baixo custo operacional; e grande redução do volume de resíduos perigosos produzidos.

Dentre os desafios encontrados no processo de bioissorção, destacam-se a seleção do bioissorvente mais adequado para cada tipo de metal pesado presente, em um meio de resíduos agroindustriais bastante amplo e de baixo custo, bem como, a combinação com outras técnicas físicas, químicas, ou biológicas visando melhorar o rendimento (EL-SAYED & EL-SAYED, 2014).

Fatores que afetam a bioissorção de metais

A bioissorção é afetada por diversos fatores, onde alguns desses fatores estão relacionados à biomassa e ao metal e outros, às condições ambientais (ABBAS et al., 2014; BENI & ESMAEILI, 2020). Segundo Abbas et al. (2014), os principais fatores que afetam o processo de bioissorção são: o pH do meio, a temperatura, as características da biomassa, quantidade de biomassa, concentração inicial de íons metálicos, e a afinidade do metal pelo adsorvente. A forma como esses fatores afetam a adsorção de metais pesados em bioissorventes é descrita a seguir:

– pH do meio

O pH do meio é um parâmetro fundamental em processos de adsorção, pois proporciona alterações tanto no bioissorvente como no íon metálico. O pH influencia a natureza dos locais de ligação da biomassa e a solubilidade do metal; afeta a química de solução dos metais, que está relacionada à especiação e ao grau de ionização das espécies em solução; a disponibilidade dos grupos funcionais presentes na biomassa, alterando sua atividade no processo de adsorção (OMRI et al., 2016; LI et al., 2019; LIMA et al., 2020). Além disso, em valores extremos de pH, a elevada concentração dos íons H^+ ou OH^- , respectivamente, promove a competição entre espécies catiônicas ou aniônicas nos processos de adsorção (JING et al., 2017).

A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} (pH referente ao ponto de carga zero), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (SPOSITO, 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

Dessa forma, com o aumento do valor de pH do meio ocorre o aumento da adsorção de íons metálicos, devido ao aumento de cargas negativas, gerando sítios ativos para esta interação (SPOSITO, 2008). No entanto, valores muito elevados de pH podem causar a precipitação dos complexos metálicos, devendo ser evitados nos ensaios de sorção (KLEINUBING et al., 2010).

– *Temperatura*

A influência da temperatura no processo de biossorção varia de acordo com o tipo de reação, endotérmica ou exotérmica (ZERAATKAR et al., 2016). Já que a maioria dos processos de biossorção são endotérmicos, uma temperatura mais alta poderia melhorar os resultados do coeficiente de transferência de massa, e com isso aumentar a eficiência da biossorção (GUPTA et al., 2020).

De acordo com Silva et al. (2014), em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema, afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Caso a reação seja endotérmica, o aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e da mobilidade das moléculas do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato, disponibilizando mais sítios ativos, além de afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Sendo assim, o aumento da temperatura acelera o processo de adsorção, melhorando o rendimento do processo (EL-SAYED & EL-SAYED, 2014).

Ao realizar uma ampla revisão sobre o tema biossorção, Abbas et al. (2004), evidenciaram que a eficiência da biossorção, geralmente, permanece inalterada na faixa de 20-35 °C, porém em altas temperaturas, por exemplo, 50 °C, pode ocorrer um aumento da eficiência de remoção do metal. Apesar desse aumento de eficiência, Gupta et al. (2020), afirmam que a temperatura deve ser mantida dentro de uma faixa específica, que varia de acordo com as características do biossorvente, pois altas temperaturas podem causar danos permanentes levando à degradação das biomoléculas e a perda de porcentagem de remoção.

– Tamanho da partícula e Área de superfície específica

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Partículas de menor diâmetro, podem resultar em aumento da capacidade de adsorção, devido à maior área superficial específica e ao acesso mais fácil aos sítios ativos (HUANG et al., 2018). Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção, ou seja, menor será a taxa de desenvolvimento da reação (SEKAR et al., 2004, BARROS et al., 2017).

– Quantidade de biomassa

A quantidade de massa de bioadsorvente usada influencia diretamente na eficiência da bioadsorção, visto que, com o aumento do bioadsorvente ocorre o aumento da superfície de contato e da disponibilidade de sítios ativos, até que seja atingida a condição de saturação (SHABAN et al., 2017). No entanto, a eficiência do processo tende a decrescer com o aumento da dosagem de material adsorvente, pois em quantidades elevadas pode ocorrer uma sobreposição dos sítios ativos, que impossibilita a saturação completa do adsorvente, reduz a área superficial e aumenta a competição dos íons pelos locais de ligação disponíveis (TRAN et al., 2016).

– Concentração inicial de íons metálicos

Segundo Tang e colaboradores (2019), aumentar a concentração de adsorvato na solução tende a resultar em maior capacidade de adsorção do material adsorvente. Uma elevada concentração inicial, exerce uma poderosa força motriz que consegue superar a resistência de transferência de massa do metal entre as fases aquosa e sólida, bem como propicia maior probabilidade de colisão entre os íons metálicos e a biomassa (ABBAS et al., 2014; BULUT & KARAER, 2015).

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção pode ser descrito tanto pelo seu estado de equilíbrio, através das isotermas de adsorção, quanto pela cinética de adsorção.

A cinética de adsorção pode ser descrita como a taxa de remoção do adsorvato na fase aquosa em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos na fase líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (VIDAL et al., 2014).

Os estudos cinéticos são realizados avaliando a influência dos fatores como: massa de adsorvente, concentração inicial do metal, velocidade de agitação, pH e temperatura. Dessa

forma, é possível identificar as condições operacionais ótimas para a elaboração de projetos de sistemas de adsorção. Os modelos cinéticos comumente utilizados para descrever os processos de adsorção de metais pesados são os de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula.

– Pseudo primeira ordem

O modelo de pseudo primeira ordem proposto por Lagergren em 1898, considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios disponíveis (COELHO, 2014). Este modelo parte do pressuposto que a reação é reversível, logo descreve uma adsorção física entre metal e biossorvente (ASUQUO & MARTIN, 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)$$

Onde: K - Constante da taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$); q_e e q_t - quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo (mg g^{-1}).

A desvantagem de aplicação desse modelo está no fato de não se ajustar bem aos resultados experimentais em toda faixa de tempo, sendo aplicável somente para os 20-30 minutos iniciais do processo de biossorção (SILVA et al., 2014).

– Pseudo segunda ordem

O modelo de adsorção de pseudosegunda ordem, assume que o processo é de natureza química, logo envolve forças de valência e troca de elétrons (ASUQUO & MARTIN, 2016; COELHO, 2014). Diferente do modelo de pseudoprimera ordem, este descreve melhor o processo sobre toda a faixa de tempo (COELHO, 2014; SILVA et al., 2014).

$$\frac{dq_t}{dt} = K (q_e - q_t)^2$$

Onde: K - Constante da taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$); q_e e q_t - quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo (mg g^{-1}).

O modelo de pseudosegunda ordem assume que a biossorção ocorre em duas etapas, a primeira seria uma etapa rápida, e a segunda seria a etapa limitante do processo que pode durar muito tempo até atingir o equilíbrio (MANGWANDI et al., 2020). A etapa rápida pode ser explicada devido ao encontro primário entre os metais pesados e os sítios ativos “expostos”, enquanto o processo lento corresponde ao rearranjo dos contaminantes em sítios ativos de mais

difícil acesso, o processo lento pode ser explicado também pela etapa de difusão que ocorre em paralelo ao longo dos poros (ASUQUO & MARTIN, 2016).

– Difusão Intrapartícula

Quando a etapa controladora é a difusão intrapartícula, a cinética de bioadsorção pode ser descrita pelo modelo proposto por Weber e Morris em 1963.

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C_i$$

Onde: q_t - quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); t - tempo em min; K_{id} - coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$); C_i - constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Se for considerado que o adsorvato é provavelmente transportado da solução para a fase sólida através de difusão, os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem não se ajustam e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula seria o mais adequado para ser empregado (JUANG et al., 2002).

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A bioadsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, que são modelos empíricos que descrevem a relação entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido (adsorbato) à fase sólida (adsorvente) e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio a uma determinada temperatura (SPOSITO, 2008)

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples, onde uma massa de adsorvente é adicionada a um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas do metal. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, obtêm-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (MELO et al., 2014).

$$q = \frac{(C_i - C_e) V}{m}$$

Onde: q - capacidade de adsorção do adsorvente; C_i - concentrações iniciais do metal; C_e - concentração final de soluto na solução em equilíbrio; V - volume da solução; m - massa de adsorvente.

Na literatura são descritos diversos modelos ou equações que descrevem a adsorção de metais pesados no solo. Modelos matemáticos são adotados devido à dificuldade de se representar as condições reais de um fenômeno complexo, como a bioadsorção. Cada modelo

assume pressupostos e parâmetros diferentes, por isso para que se obtenha resultados fiéis é necessário escolher o modelo que melhor se aplica ao caso estudado (COUTINHO, 2014). Na Tabela 5 são apresentados os principais modelos utilizados para descrever a adsorção de metais encontrados na literatura.

Tabela 5: Principais modelos de isotermas encontrados na literatura.

Isotermas	Equação	Parâmetros	Pressupostos
Langmuir	$q = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$	K_L - constante relacionada com a afinidade do adsorbente pelo adsorbato; Q_{\max} - capacidade máxima de adsorção, estima o número de sítios reativos em uma monocamada.	(i) os íons são adsorvidos em camada única na superfície, e ocorre adsorção máxima assim que a superfície é preenchida; (ii) a adsorção ocorre em posições específicas e só existe uma molécula por posição ou sítio; (iii) todas as posições ou sítios são idênticos, e a superfície é homogênea; (iv) a energia de adsorção é constante; (v) as espécies adsorvidas não interagem.
Freundlich	$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	K_f - capacidade de adsorção do sólido; n - intensidade de adsorção.	(i) a adsorção ocorre em multicamadas; (ii) a superfície de adsorção é heterogênea; (iii) a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície é coberta.
Linear	$K_d = q/C_e$	K_d - coeficiente de distribuição	Baseia-se na equação de Freundlich, onde $n = 1$, ou seja, quando há alta afinidade do solo pelo íon ou composto, e a isoterma de Freundlich assume forma linear
Redlich-Peterson	$q = \frac{K_{RP} C_e}{(1 + a_{RP} C_e^\beta)}$	K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson; e β é expoente adimensional que varia de 0 a 1	Pode ser aplicada para amplas faixas de concentração e para sistemas homogêneos e heterogêneos.
BET	$q = \frac{Q_{\max} K C_e}{(C_s - C_e) [1 + (K_L - 1) (C_e/S_w)]}$	“q” e “Qmax” têm o mesmo significado que a de Langmuir; K - está relacionado com a saturação em todas as camadas; S_w - é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas	(i) homogeneidade da superfície do sólido; (ii) o número de camadas pode ser infinito; (iii) o número de sítios assim como o tamanho da superfície é constante para cada camada; (iv) todos os sítios de uma mesma camada são energeticamente equivalentes; (v) cada molécula da primeira camada atua como um local potencial para a adsorção na segunda camada, e assim por diante.

Fonte: Adaptado de Abbas et al. (2014)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo relata sobre a composição química matéria orgânica de origem vegetal. Essas características são destacadas como importantes indicadores para o uso e manejo dos resíduos agrícolas.

O destaque neste capítulo foi o método conhecido como biossorção, bastante explorado como uma técnica que visa a remoção de poluentes presentes em efluentes. Tal método submete o resíduo líquido a um processo de adsorção, que é um dos métodos mais conhecidos na redução da concentração de metais (ou corantes, gases, microrganismos patogênicos) contidos em um meio líquido (ou gasoso). Essa técnica é acessível aos pequenos produtores por utilizar materiais abundantes e de fácil aquisição no meio rural e urbano, além de ser de baixo custo de investimento e de simples operação, não necessitando de profissional qualificado para implementação.

Neste capítulo também foram explorados os fatores que afetam o processo de adsorção de íons metálicos em biossorventes; bem como a forma como o processo de adsorção pode ser descrito, seja por seu estado de equilíbrio – por meio das isotermas de adsorção, ou pela cinética de adsorção, que é um dos parâmetros mais importantes para avaliação de eficiência.

REFERÊNCIAS

ABBAS, S. H.; ISMAIL, I. M.; MOSTAFA, T. M.; SULAYMON, A. H. Biosorption of heavy metals: A review. **Journal of Chemical Science and Technology**, v.3, n.4, p.74-102, 2014.

ASUQUO, E. D.; MARTIN, A. D. Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: characterisation, kinetic and isotherm studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 4, p. 4207-4228, 2016.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products. *Bioresource Technology Reports*, v. 5, p. 43-50, 2019.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. *Revista Biotecnologia & Ciência*, v.6, n.1, p.01-15, 2017.

BENI, A. A.; ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 17, p. 100503-100546, 2020.

BUGS, L. C.; CUPERITINI, P. M.; WOLF, T. C.; TREICHEL, H. Uso da biomassa de algas como biossorvente para remoção de metais pesados: uma revisão. **Revista CIATEC-UPF**, v.10, n.1, p.53-67, 2018.

BULUT, Y.; KARAER, H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by crosslinked chitosan/bentonite composite. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 61-67, 2015.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JR, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v.3, p.291-317, 2014.

COUTINHO, I. B. **Sorção de Zinco, Cádmio, Cobre e Chumbo em Organossolos**. 2014. 97f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) – Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2014.

CHRISTENSEN, M. L.; SOMMER, S. G. Animal Production and Animal Manure Management. 2013. In: SOMMER, S. G.; JENSEN, L. S.; CHRISTENSEN, M. L.; SCHMIDT, T. Animal manure: recycling, treatment, and management. John Wiley & Sons, 2013. p. 5-23.

CHRISTENSEN, M. L.; SOMMER, S. G. **Manure Characterisation and Inorganic Chemistry**. 2013. In: SOMMER, S. G.; JENSEN, L. S.; CHRISTENSEN, M. L.; SCHMIDT, T. Animal manure: recycling, treatment, and management. John Wiley & Sons, 2013. p. 41-63.

EL-SAYED, H. E. M.; EL-SAYED, M. M. H. Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: A Review. **BioMed Research International**, v. 2014, 24 p., 2014.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Marco estratégico de la FAO para 2022-2031**. 2022. Disponível em: <https://www.fao.org/strategic-framework/es>. Acesso em: 21 Abril.2022.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry Ultrastructure, Reactions**. De Gruyter Berlin, 1984.

GHASEMI, M; KESHTKAR, A. R; DABBAGH, R; SAFDARI, S. JR. Biosorption of Uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: breakthrough curves studies and modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1-2, p. 141-149, 2011.

GONÇALVES JR., A. C.; STREY, L.; LINDINO, C. A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E. P. Aplicabilidade da casca de pinus (*Pinus elliottii*) para adsorção de metais pesados tóxicos de soluções aquosas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 34, n. 1, p. 79-87, 2012.

GUPTA, S; SIREESHA, S; SREEDHAR, I; PATEL, C. M.; ANITHA, K. L. Latest trends in heavy metal removal from wastewater by biochar based sorbents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101561, 2020.

HLIHOR, R. M.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T.; GAVRILESCU, M. Biosorption potential of dead and living *Arthrobacter viscosus* biomass in the removal of Cr (VI): batch and column studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 108, p.44–56, may. 2017.

HUANG, J.; KANKANAMGE, N. R.; CHOW, C.; WELSH, D. T.; LI, T.; TEASDALE, P. R. Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 63, p. 174-197, 2018.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **AGENDA 2030 - ODS – Metas Nacionais dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. Brasília. 2018. Disponível em: https://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=33895&Itemid=433. Acesso em: 10 Jun.2021.

JENSEN, L. S.; SOMMER, S. G. **Animal Production and Animal Manure Management**. 2013. In: SOMMER, S. G.; JENSEN, L. S.; CHRISTENSEN, M. L.; SCHMIDT, T. Animal manure: recycling, treatment, and management. John Wiley & Sons, 2013. p. 67-90.

JING, Q. X.; CHAI, L. Y.; HUANG, X. D.; TANG, C. J.; HUAN, G. U. O.; WEI, W. A. N. G. Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, n. 7, p. 1627-1635, 2017.

JUANG, R-S; WU, F-C; TSENG, R-L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, n. 1-3, p. 191-199, 2002.

KLEINUBING, S. J.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; GUIBAL, E.; SILVA, M. G. C. D. Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum filipendula*. **Materials Research**, v. 13, n.4, p.541-550, 2010.

KÖGEL, I. K. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as input to soil organic matter. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, p. 139-162, 2002.

KYZAS, G. Z.; FU, J.; MATIS, K. A. The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. **Materials**, v.6, n.11, p. 5131-5158, 2013.

LI, L.; ZOU, D.; XIAO, Z.; ZENG, X.; ZHANG, L.; JIANG, L.; WANG, A.; GE, D.; ZHANG, G.; LIU, F. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of cleaner production**, v.210, p. 1324-1342, 2019.

LIMA, L. R; COSTA, O. F.; ALVES, B. S. F.; DANTAS, K. G. F.; LEMOS, V. P.; PINHEIRO, M. H. T. Remoção de Cu(II), Zn(II) e Ni(II) utilizando resíduo de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como bioissorvente em solução aquosa. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 5, p. 1-13, 2020.

LU, K.; CHAI, K.; LIANG, Q.; XU, Z.; LI, G.; JI, H. Biosorption and selective separation of acetophenone and 1-phenylethanol with polysaccharide-based polymers. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 317, p. 862-872, jun. 2017.

MANGWANDI, C; KURNIAWAN, T. A; ALBADARIN, A. B. Comparative biosorption of chromium (VI) using chemically modified date pits (CM-DP) and olive stone (CM-OS): kinetics, isotherms and influence of co-existing ions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 156, n. 1, p. 251-262, abr. 2020.

MELO, D. DE Q.; LIMA, A. C. A. DE; BARROS, A. L. DE; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. do. **Equilíbrio de adsorção**. In: Nascimento, R. F. do; Lima, A. C.

A. de; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C. (Eds.) Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 23-50.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

OMRI, A.; WALI, A.; BENZINA, M. Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Arabian journal of chemistry**, v. 9, p. S1729-S1739, 2016.

PINO, G. H; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 57-63, 2011.

PODSTAWCZYK, D.; WITEK-KROWIAK, A.; DAWIEC, A.; BHATNAGAR, A. Biosorption of copper (II) ions by flax meal: empirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation. **Ecological Engineering**, Netherlands, v. 83, p. 364–379, 2015.

RODRIGUES, A. C. D.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; SANTOS, F. S.; SANTOS, A. M.; PEREIRA, A. C. C.; LIMA, E. S. A. Biosorption of Toxic Metals by Water Lettuce (*Pistia stratiotes*) Biomass. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 228, p. 156-166, 2017.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SHABAN, M.; ABUKHADRA, M. R.; NASIEF, F. M.; EL-SALAM, H. A. Removal of ammonia from aqueous solutions, ground water, and wastewater using mechanically activated clinoptilolite and synthetic zeolite-a: kinetic and equilibrium studies. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 11, p. 450, 2017.

SILVA, J. L. B. C; PEQUENO, O. T. B. d. L; ROCHA, L. K. S; ARAÚJO, E. C. O; MARCIEL, T. A. R; BARROS, A. J. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, v. 3, n. 3, p. 137-149, dez. 2014.

SILVA, K. M; REZENDE, L. C. S. H; BERGAMASCO, R; SILVA, C. A; GONÇALVES, D. S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, v. 15, n. 1, p. 43-50, 2013.

SOMMER, S. G.; JENSEN, L. S.; CHRISTENSEN, M. L.; SCHMIDT, T. Animal manure: recycling, treatment, and management. **John Wiley & Sons**, 2013. 384 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1982.

TANG, Y.; ALAM, M. S.; KONHAUSER, K. O.; ALESSI, D. S.; XU, S.; TIAN, W.; LIU, Y. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. **Journal of cleaner production**, v. 209, p. 927-936, 2019.

TRAN, H. T; VU, NGO D; MATSUKAWA, M; OKAJIMA, M; KANEKO, T; OHKI, K; YOSHIKAWA, S. Heavy metal biosorption from aqueous solutions by algae inhabiting rice paddies in Vietnam. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2529-2535, 2016.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A. de; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. do. **Cinética de Adsorção**. In: Nascimento, R. F. do; Lima, A. C. A. de; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C (Eds.) Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p.51-72.

ZERAATKAR, A. K; AHMADZADEH, H; TALEBI, A. F; MOHEIMANI, N. R; MCHENRY, M. P. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 817-831, 2016.