POTENCIAL DOS RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA NO DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES DE METAIS PESADOS

POTENTIAL WASTE OF AGRO-INDUSTRIAL IN DEVELOPING ADSORBENTS OF HEAVY METALS

PATRIOTA, Sara Nepomuceno^{1*}; CERUTTI, Mikely Neres ¹; MULHOLLAND, Daniel Santos¹; MARQUES, Mônica Alencar ¹; SCHEIDT, Gessiel Newton¹

¹ Universidade Federal do Tocantins, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Rua Badejós, 69-72
Zona Rural 77402970 - Gurupi, TO - Brasil
(fone:(63) 33113521)

* Autor correspondente
e-mail: sarapatriota@hotmail.com

Received 13 August 2015; received in revised form 7 January 2016; accepted 8 January 2016

RESUMO

Tem crescido a busca de encontrar alternativas viáveis para amenizar ou até mesmo resolver os problemas causados por contaminantes como os metais pesados. O uso de biomassas adsorventes surge com a possibilidade de se obter um processo eficiente e de baixo custo operacional. É nesse contexto que os processos de separação por adsorção se apresentam com grande aplicabilidade. A utilização de resíduos provenientes da agroindústria na remoção de metais vem sendo utilizado apresentando resultados satisfatórios. Esta revisão teve como objetivo investigar a viabilidade do uso de vários tipos de biomassas adsorventes para a remoção de metais pesados provenientes dos resíduos da agroindústria. Assim, essa pesquisa indica que os adsorventes estudados apresentam características favoráveis, expandindo as fronteiras econômicas e sociais, sendo uma alternativa viável e sustentável para descontaminação de metais pesados em corpos hídricos.

Palavras-chave: *Biomassa, Metais Pesados, Adsorção.*

ABSTRACT

It has grown the search to find viable alternatives to mitigate or even solve the problems caused by contaminants such as heavy metals. The use of adsorbents biomass arises with the possibility of obtaining an efficient process and low operating cost. In this context, the adsorption separation processes present with wide applicability. The use of residues from the agro-industrial in removing metals has been used with satisfactory results. This review aimed to investigate the feasibility of using various types of biomass adsorbents for the removal of heavy metals from the wastes of agribusiness. Thus, this research indicates that the adsorbents studied exhibit favorable characteristics, expanding economic and social boundaries, being a viable and sustainable alternative to decontamination of heavy metals in water bodies.

Keywords: *Biomass, Heavy Metals, Adsorption.*

INTRODUÇÃO

A ação do homem causa grandes mudanças no meio ambiente, tanto de forma positiva como negativa. O consumo, produção e exploração de matérias primas associado ao crescimento da população nas últimas décadas têm causado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo substâncias tóxicas, como os metais pesados (Moreira, 2004).

As principais fontes de poluição por metais pesados são derivados dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras (Aguilar *et al.*, 2002). Estes metais quando lançados sem tratamento prévio são altamente móveis no meio ambiente e bioacumulativos na cadeia alimentar. A presença destes íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora, pois muitos são conhecidos pela natureza carcinogênica e tóxica (Moreira *et al.*, 2009).

A contaminação dos recursos hídricos naturais tem sido ocasionada principalmente em função das atividades industriais. Embora alguns metais sejam biogênicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo. A contaminação ocorre através da inalação ou ingestão, essa última causada pela capacidade das plantas de bioacumular o metal em altas concentrações (Caziñares, 2000).

A remoção de contaminantes de águas residuais de forma eficiente tornou-se uma questão de grande importância na atualidade. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana, tem sido utilizados para a remoção de metais em efluentes. No entanto, estes processos tornam-se inexecutáveis por produzir volumes de lamas e baixa remoção de metais, ou serem de alto custo limitando o uso na prática (Ahmaruzzaman, 2011). Dentre os diversos métodos, o processo de adsorção é um dos métodos eficazes usados para remoção de metais pesados a partir de solução aquosa (Özcan *et al.*, 2004).

O grande desafio para os pesquisadores é desenvolver novas metodologias ou aperfeiçoar as já existentes, para que possam resolver os problemas ambientais gerados pela

evolução industrial. Portanto, é necessária uma relação entre indústrias e centros de pesquisa, a fim de que compartilhem conhecimentos que auxiliarão na resolução de problemas ambientais inerentes aos processos.

MÉTODOS CONVENCIONAIS UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

As formas como os metais estão em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional.

Vários métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais contaminados por uma elevada concentração de metal pesado são estudados, tais como: precipitação química, filtração, tratamento eletroquímico, osmose reversa, troca iônica, oxidação/redução que são muitas vezes restritos por inviabilidade técnica e/ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas. A adsorção é a operação de separação mais efetiva no tratamento de águas contaminadas (Coelho *et al.*, 2014).

O processo de precipitação embora seja um método relativamente simples e econômico nem sempre garante que a concentração metálica esteja dentro dos níveis máximos estabelecidos pela legislação específica, além de produzir, em alguns casos, resíduos difíceis de serem tratados (Schneider e Rubio, 2003). Por outro lado, resinas poliméricas (de troca-iônica ou quelantes) são bastante eficientes, porém de alto custo (Pino, 2005).

A osmose reversa é um processo em que os metais pesados são separados por uma membrana semipermeável a uma pressão maior do que a pressão osmótica provocada pelos sólidos dissolvidos em águas residuais. A desvantagem deste método é o alto custo (Ramachandra *et al.*, 2003).

A adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido a suas múltiplas aplicações na indústria. A adsorção se diferencia da absorção, em que a absorção implica no acúmulo da substância absorvida em todo o volume do adsorvente enquanto que na adsorção o fenômeno ocorre na superfície do adsorvente. O processo inverso à adsorção é a dessorção (Pino, 2006).

O principal adsorvente utilizado para a remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativado, porém o alto custo deste material é um sério problema. Assim, a procura de novos materiais biológicos de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada (Igwe, Abia, 2007).

Materiais alternativos tais como subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e a sua alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (Coelho *et al.*, 2014).

Biossorção

Biossorção é capacidade da biomassa em adsorver metais em sua superfície através de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, que em pH neutro tornam-se deprotonados, onde a carga negativa é capaz de remover os cátions metálicos em solução por meio de processos como complexação, troca-iônica e adsorção. O método de biossorção surgiu como uma opção aos métodos convencionais para remoção de metais pesados de soluções diluídas ($1 - 100 \text{ mg.L}^{-1}$), como processo complementar ao tratamento convencional de efluentes (Pimentel, 2011).

Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (Souza *et al.*, 2008).

Uma das vantagens da biossorção é o bom desempenho que apresenta na remoção de diferentes espécies metálicas e o baixo custo do material biossorvente, já que pode ser empregada com o uso de biomassa e subproduto de algum processo industrial (indústria de alimentos, indústria farmacêutica, subprodutos de processos de fermentação e resíduos agrícolas). O processo de biossorção de metais pesados é afetado por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica,

concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula, presença de outros íons na solução, etc (Arakaki, 2010).

Na Tabela 1 estão descritos os diferentes grupos funcionais presentes na camada superficial das biomassas, responsáveis pela captação de metais pesados nas soluções.

Tabela 1 - Principais grupos ionizáveis em polímeros biológicos susceptíveis de participar na união a metais pesados.

Grupo Químico	Átomo ligante	Localização
Hidroxila	O	Polissacarídeos, Ácidos urônicos, Aminoácidos.
Carbonila	O	Peptídeos
Carboxila	O	Ácido urônico, Aminoácidos.
Sulfidril		Aminoácidos.
Amina	N	Quitosana, Aminoácidos
Amina 2º	N	Peptidoglicana
Amida	N	Aminoácidos

Fonte: Bueno (2007, pág.37).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção que expressam a relação entre a quantidade do metal que é adsorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante.

As isotermas de adsorção dependem de vários fatores e expressam as propriedades da superfície e a afinidade da biomassa pelos íons. O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do sorvente e ter sua caracterização (Coelho *et al.*, 2014).

De acordo com Mohan e Pittman (2006) as isotermas podem ser determinadas a partir de experimentos em que a massa do material adsorvente é agitada em um volume de uma solução com concentração inicial de soluto em uma determinada temperatura após um tempo até o equilíbrio. A teoria de Langmuir assume a existência de uma monocamada de distribuição homogênea dos sítios e energias de adsorção, não havendo interações entre as moléculas adsorvidas.

O modelo de Langmuir, descrito pela Equação 1, assume que todas as forças que atuam no processo adsorptivo são similares em natureza àquelas que envolvem uma reação química e que a sorção se resume a uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas. Assim, a isoterma de Langmuir é tida como o modelo mais simples entre as demais isotermas de adsorção (Caporalin, 2011).

$$q = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

q é a quantidade de metal adsorvido em mg/g;

$q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção em mg/g;

C_e é a concentração do soluto em equilíbrio em mg/L;

b é a constante de relacionada com a energia de adsorção.

RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DE METAIS PESADOS

Nos últimos anos, vários resíduos agrícolas vem sendo explorados como adsorventes de baixo custo, sendo uma alternativa promissora para resolver os problemas ambientais.

BIOMASSAS COM POTENCIAL PARA ADSORÇÃO

Costa e Yamaura (2007) avaliaram que o bagaço de cana-de-açúcar possui considerável potencial como adsorvente para os íons de Pb (II). A utilização do bagaço, um resíduo agroindustrial, como adsorvente de Pb contribuiu de forma significativa no aspecto social, econômico e ambiental, tendo em vista o seu baixo custo, geração de novos empregos e aplicação de estratégias de controle de resíduos agroindustriais e de metais pesados.

De acordo com Batista (2014) a casca de tangerina como adsorvente mostrou grande potencialidade para remoção de metais pesados Pb(II), Cr(II) em efluentes, apresentando boas

perspectivas para ser utilizado em processo alternativo de tratamento de rejeito para remoção de metais pesados.

Martins *et al* (2015) notaram que a casca da banana é um bom adsorvente natural e tem viabilidade para ser utilizado como material alternativo em procedimentos de adsorção de metais como cobre e chumbo, pelo seu baixo custo, facilidade de manuseio e seletividade. Os resultados obtidos indicam que o bagaço de caju tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹/3h apresenta características favoráveis ao seu uso como material adsorvente dos íons tóxicos: Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ em solução aquosa. O mesmo resultado foi observado por Moreira *et al* (2007) quando avaliaram o bagaço de caju também tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹/3h.

Para Gonçalves Jr *et al* (2009) a biomassa seca do aguapé (*Eichornia crassipes*) possui capacidade de adsorção e remoção dos metais Cd, Pb, Cr, Cu e Zn em soluções contaminadas, comprovando que a biomassa seca é um excelente material para remoção tanto em pequena como em grande escala de corpos hídricos contaminados com metais pesados.

De acordo com Yan e Viraraghavan (2003), a bioadsorção de chumbo, cádmio e zinco por biomassa viva e morta de *Mucor rouxii*, tratada com NaOH, foi estudada numa determinada faixa de pH. No caso da biomassa morta, o pH baixo resultou em um decaimento na capacidade de bioadsorção. Foi observado que em pH 3.0 ou em valores menores, a inibição da bioadsorção dos íons metálicos começou a ser notada. Por outro lado, em valores de pH 4.0 ou superiores, a bioadsorção de íons metálicos aumentou nitidamente, atingindo em pH 5.0 valores de adsorção de 25,22; 16,62; 8,36 e 6,34 mg/g para Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente. Os melhores resultados foram alcançados ao empregar um pH igual a 6.0, atingindo 53,75; 53,85; 20,31 e 20,49 mg/g para adsorção de Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente. Por outro lado, a biomassa viva teve uma capacidade de bioadsorção de 35,69; 11,09; 8,46 e 7,75 mg/g em pH 5.0 para Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente.

Rodrigues *et al.* (2006) avaliaram a bioadsorção de íons cádmio e cobre em madeira modificada com ácido cítrico. Essa modificação introduziu grupos funcionais ao material onde houve um aumento da capacidade adsorptiva

sugerindo que o principal mecanismo de adsorção é a atração eletrostática entre os cátions Cd^{+2} , Cu^{+2} .

Na avaliação de aluminossilicatos, Aguiar *et al.* (2002) observaram eficiência na remoção de metais pesados e potencialidade desse material podendo ser empregado para qualquer tipo de rejeito. A desvantagem, porém foi no controle da acidez do meio, pois em meio ácido ocorre colapso da estrutura do aluminossilicato diminuindo eficiência do processo.

Tarley *et al.* (2004) observou que a casaca do arroz possuía uma grande eficiência na remoção do Cd e Pb. Notou-se que o pH ótimo de remoção foi 4, com uma retenção de 4,23 mg/g para Pb e de 1,42 mg/g para Cd. A maior capacidade de adsorção do chumbo em relação ao cádmio foi devida à diferença de eletronegatividade entre estes metais.

A casca de trigo foi considerada uma biomassa muito eficiente na biossorção de cobre, além de possuir um baixo custo, e principalmente por ser um resíduo de fácil obtenção. O tamanho de suas partículas eram aproximadamente de 5 mm, e o valor do pH ótimo foi de 5, obtendo assim uma remoção de 99% com uma concentração de 12g/L em um tempo de contato de 120 minutos (Basci *et al.*, 2004).

O desempenho de adsorção de cascas de arroz para os íons de antimônio em soluções aquosas foi investigada por Khalid *et al.* (2000). Adsorção quantitativa foi obtida dentro de um curto tempo de contato de 10 min. A reação ocorreu em presença de uma variedade de anions, com adsorção máxima na presença de 0,01 M de HNO_3 .

Singh *et al.* (2006) analisaram o farelo de trigo na remoção de Cd (II) em águas residuais. A máxima remoção de Cd (II) em concentração de 12,5 mg/L e a 20 °C foi de 87,15%.

Os resíduos das folhas de chá foram usados para a remoção de chumbo, ferro, zinco e níquel em água por Ahluwalia e Goyal (2005). A partir de 20 mg / L de solução metálica por biomassa de folhas de chá seca, foram removidos 96, 91, 72 e 58%, respectivamente de metal. Em uma mistura metálica, foram removidos 92,5, 84 e 73,2% de chumbo, ferro e zinco, respectivamente. Análise de infravermelho (FTIR) indicou que o grupo carboxila foi envolvido na ligação de chumbo e de ferro,

enquanto que o grupo amina foi envolvido na ligação de níquel e zinco.

Amarasinghe e Williams (2007) também avaliaram a adsorção dos íons cobre e chumbo em resíduos de chá de solução aquosa. Observaram que a capacidade de adsorção foi maior na faixa de pH 5- 6, e a captação do metal foi de 48 e 65 mg/g de Cu e Pb respectivamente.

Resíduos de café têm sido estudados por Minamisawa *et al.* (2005) como adsorventes para tratamento de água. Para adsorver metais pesados, os resíduos de grãos de café foram suspensos em soluções aquosas contendo Cu (II) e Cd (II). Os resultados mostram que a porcentagem de adsorção dos íons de metais pesados foi acima de 90% para os grãos de café examinados. Além disso, as capacidades de adsorção de Cu (II) e Cd (II) para os íons de café eram de cerca de 2,0 mg/ g.

As cascas de amendoim foram estudadas por Oliveira *et al.* (2009) para remoção de cobre e chumbo. A máxima capacidade de adsorção obtida a partir do modelo de Langmuir foi de 0,21 e 0,18 mmol/g de cobre e chumbo, respectivamente. Em sistemas combinados, houve competição de cobre e chumbo, e o total adsorvido foi de cerca de 0,21 mmol/g nos sistemas mono e sistemas combinados.

Ajmal *et al.* (2000) analisaram a casca de laranja para remoção de Ni (II) em águas residuais de galvanoplastia. O extensão da remoção de Ni (II) verificou-se que a remoção de Ni(II) é dependente da concentração inicial do metal, o pH e da temperatura. A adsorção máxima de 96% a 50 °C para uma concentração inicial de 50 mg / L, a pH 6.

Ucun *et al.* (2002) consideraram adequado a biomassa proveniente do *Pinus sylvestris* para remoção de Cr (VI) de soluções aquosas. As condições ótimas de adsorção foram no tempo de 2 h, pH 10 e concentração inicial de 150 mg/L. Assim nessas condições, a capacidade máxima de adsorção foi de 122,2 mg/g obtendo 81,47% de eficiência na remoção.

Kadirvelu e Namasivayam (2003) utilizaram carvão preparado de fibras de coco para adsorção de cádmio em solução aquosas. Em condições de pH 5,0 e temperatura de 30°C, a capacidade de adsorção 93,4 mg/g.

Shukla *et al.* (2006) estudaram a remoção de Fe (II) em soluções aquosas com uso de

fibras de celulose. A capacidade máxima de remoção foi de 2,84 mg/g com o uso de 20 g/L de adsorvente.

A casca de banana foi testada como adsorvente para remoção de Cd (II) e Cr (II) por Memon *et al.* (2008, 2009). Os parâmetros pH, tempo de contato, concentração inicial de íons do metal e temperatura foram investigadas e as condições resultaram em uma adsorção rápida e eficiente (95%, tempo de 10 min). A capacidade de adsorção para o cádmio foi de 35, 52 mg/g, e para o cromo a capacidade de adsorção foi de 131, 56 mg/g.

Na Tabela 2 é feita uma comparação entre diversos adsorventes de baixo custo derivados de diferentes resíduos agrícolas para remoção de vários tipos de metais pesado.

PRÉ – TRATAMENTO DA BIOMASSA

Segundo Santos (2007) biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. A biomassa pode ser ativa cujas células vivas têm como vantagem uma variedade maior de mecanismos para acúmulo de metais ou pode ser inativa onde não há problemas relacionados à toxicidade dos metais dissolvidos e nem pelas condições de operações como o pH.

O pré-tratamento da biomassa é uma etapa muito importante, o qual pode interferir na eficiência da remoção dos metais. Esta capacidade pode ser aumentada significativamente quando a biomassa é modificada quimicamente. Essas modificações são geradas pela extração de compostos orgânicos solúveis que favorecem o aumento no número de sítios ativos disponíveis, eliminam a coloração das soluções aquosas e beneficiam, sobretudo, os fenômenos de quelação, aumentando a eficiência da adsorção de metais (Rodrigues *et al.*, 2006).

Diferentes tipos de agentes modificantes podem ser utilizados: soluções de base (hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio), mineral e soluções de ácidos orgânicos (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido tioglicólico), compostos orgânicos (etilenodiamina, formaldeído, epícloridrina, metanol), agente oxidante (peróxido de hidrogênio), corante, etc (Wan, Hanafiah, 2008).

De acordo com Marshall *et al.* (1999) a casca de soja a uma extração alcalina (NaOH), seguida de uma modificação com ácido cítrico em temperatura elevada e observou-se o aumento da capacidade da biomassa em reter cádmio e cobre. Vaughan *et al.* (2001) aplicaram os mesmos tratamentos químicos em sabugo de milho e explicaram que, dependendo do metal (Cd, Cu, Zn e Ni) a ser adsorvido e do tratamento utilizado, a capacidade de carregamento do material é equivalente ou melhor do que o carregamento de determinadas resinas comerciais.

Kumar e Bandyopadhyay (2006) usaram a casca de arroz na sorção de Cd (II). Avaliaram a casca de arroz cru, a casca de arroz tratada com NaOH e a casca de arroz tratada com bicarbonato de sódio. Os autores indicam que o tratamento com bicarbonato de sódio é uma alternativa excelente para a remoção de Cd (II) por processo de sorção.

O bagaço bruto da cana-de-açúcar, assim como várias matrizes sólidas de origem vegetal, pode adsorver íons ou moléculas complexas. Essa capacidade pode ser incrementada mediante o tratamento de ácido sulfúrico, por exemplo, quando o bagaço se torna capaz de retirar íons chumbo (II) de soluções aquosas, já que o metal se liga a grupos funcionais tais como carboxilas, aminas ou materiais fenólicos (Martín-Lara *et al.*, 2010). O tratamento com ácido sulfúrico incrementa a remoção do chumbo em aproximadamente 13%, em relação ao bagaço bruto.

Devido a estas considerações, a procura por novos adsorventes que sejam viáveis do ponto de vista técnico/econômico está focada nos biomateriais, como fungos, bactérias, algas, madeiras, subprodutos agrícolas e outros (Rodrigues *et al.*, 2006).

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS PARA O BRASIL

No Brasil são produzidos os mais diversos subprodutos e resíduos agroindustriais (cana-de-açúcar, caju, coco verde e outros) devido a grande produção agrícola do país (Moreira *et al.*, 2007). Além disso, vários estudos estão sendo realizados visando a biossorção de metais pesados pelo emprego de biomassas fúngicas, de bactérias, de microalgas

continentais, de macrófitas aquáticas no Rio Grande do Sul (Schneider, 1995) e da árvore *Araucaria angustifolia* onde coleta-se o pinhão que é um alimento bastante consumido na região sul do Brasil (Santos, 2007). A adsorção de íons metálicos se apresenta como um importante processo alternativo, ou suplementar, na despoluição do meio aquático (Pitol, 2011).

A remoção de metais pesados por adsorção se destaca devido à possibilidade de se utilizar resíduos como adsorventes e assim diminuir o custo do processo. Vários resíduos vêm sendo estudados em diversas partes do Brasil. Além dos vegetais superiores, uma fonte importante de biomassa nas regiões litorâneas são os crustáceos, cujo exoesqueleto é rico em quitina, um carboidrato polimérico precursor da quitosana. Uma vez obtida a quitosana, ela pode ser utilizada para o tratamento de água potável, substituindo o sulfato de alumínio nas etapas de tratamento de água. (Tajik *et al.*, 2008).

A biomassa a partir dos frutos amazônicos como a Castanha do Brasil, a casca do Cupuaçu e o caroço do Açaí se tornam excelentes fontes para adsorção de metais em solução aquosa, além do Buriti, Babaçu e Andiroba que possuem grande potencial para adsorção de acordo com Cruz (2010).

Segundo Nascimento *et al.* (2014) e Matos (2014) o Centro-oeste possui várias espécies do cerrado que estão sendo estudadas e são promissoras na adsorção de íons metálicos como o Pequi, as cascas de Jatobá do cerrado, baru.

Vieira e Volesky (2010) afirmam que algas, cascas, fibras, serragens, fungos e bactérias são exemplos de biomassa que estão sendo testadas para a biosorção de metais.

O uso de adsorventes naturais para o processo de adsorção de íons metálicos em águas é de grande interesse, tanto para a pesquisa científica quanto para pesquisa econômica e social, pois o uso em larga escala destes resíduos pode em um futuro breve ser grande fonte de renda e bem estar social. Logo, o campo para pesquisa envolvendo o processo de adsorção usando biomassas como adsorventes para remoção de metais pesados, é muito extenso e ainda pouco explorado.

A presente revisão avalia o comportamento de alguns adsorventes, onde os

mesmos apresentaram bons resultados frente a adsorção de metais pesados. Para aplicação em macroescala, são necessários estudos mais aprofundados dos parâmetros que regem a adsorção, para controlar e aperfeiçoar as condições de processo, dando maior eficiência da remoção do contaminante com baixos custos operacionais.

AGRADECIMENTOS

À UFT e CNPq (Processo: 456649/2014-0) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGUIAR, M. R. M. P. et al. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, **2002**.
2. AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in life Sciences*, v. 5, n. 2, p. 158-162, **2005**.
3. AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, ago. **2011**.
4. AJMAL, M. et al. Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 79, n. 1, p. 117-131, **2000**.
5. AMARASINGHE, B.; WILLIAMS, R. A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 132, n. 1, p. 299-309, **2007**.
6. ARAKAKI, A. H. Desenvolvimento de bioprocesso para produção de biomassa rica em cobre e zinco por fermentação submersa utilizando leveduras isoladas do Baru (*Dipteryx alata vog.*) e testados em resíduos da agroindústria brasileira. 2010. 152f. Tese (Doutorado em Processos Biotecnológicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2010**.
7. BASCI, N. et al. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell.

- Desalination, v. 164, n. 2, p. 135 – 140, 2004.
8. BATISTA, T. S. Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa adsorvente. 2014. 50f. Monografia (Graduação em Química Industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, **2014**.
 9. BUENO, B.Y.M.; Remoção de Pb, Cr e Cu por Processo Combinado Biossorção / Bioflotação utilizando a Cepa *Rhodococcus Opacus*. 2007. Dissertação (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC – Rio. Rio de Janeiro, **2007**.
 10. CAPORALIN, C. B. Comparação da Biossorção de Metais Terras-Raras pela Biomassa Melanizada do Fungo *Aspergillus nidulans* nas formas livres e imobilizadas. 2011. 144f. Dissertação (Mestre em Biotecnologia) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, **2011**.
 11. CAZIÑARES, R.O.; Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, Revista Latinoamericana de Microbiología, v. 42, p. 131 -143, **2000**.
 12. COELHO, G. F et al. Uso de técnicas de Adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. Journal of Agronomic Sciences, Umuarama, v.3, n. especial, p. 291-317, **2014**.
 13. COSTA, C. H.; YAMAURA. M. Avaliação do potencial de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar para os íons de Pb. **2007**.
 14. CRUZ, O. F. J. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. 2010. 73 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da UTFPR. Curitiba, **2010**.
 15. GONÇALVES Jr, A. C.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando á remoção de metais pesados de soluções contaminadas. Acta Scientiarum Technology, v. 31, n. 1, p. 103 – 108, **2009**.
 16. IGWE, J.C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. Ecletica Química, v. 32, n. 1, p. 33 – 43, **2007**.
 17. KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. Advances in Environmental Research, v. 7, n. 2, p. 471-478, **2003**.
 18. KHALID, N. et al. Potential of rice husks for antimony removal. Appl. Radiat. Isot., v. 52, n. 1, p. 31 – 38, **2000**.
 19. KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Bioresour. Technol., v. 97, n. 1, p. 104–109, 2006.
 20. MARSHALL, W. E. et al. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. Bioresource Technology, v. 69, p. 263-268. **1999**.
 21. MARTÍN-LARA, M. A. et al. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. Desalination, v. 256, n. 1-3, p. 58-63, **2010**.
 22. MARTINS, W. A. et al. Reaproveitamento de resíduos da agroindústria para tratamento de efluentes. Revista Verde, v. 10, n.1. **2015**.
 23. MATOS, T. N. Potencialidade das cascas de Jatobá do cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) na adsorção de íons Pb (II). 2014. 47 f. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, **2014**.
 24. MEMON, J. R. et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 66, n. 2, p. 260-265, **2008**.
 25. MEMON, J. R. et al. Banana peel: a green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, v. 70, n. 2, p. 232-237, **2009**.
 26. MINAMISAWA, M. et al. Removal of copper (II) and cadmium(II) from water using roasted coffee beans. Environmental Chemistry, p. 259–265,

2005.

27. MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *Journal of hazardous materials*, v. 137, n. 2, p. 762-811, **2006**.
28. MOREIRA, C. S.; Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, **2004**.
29. MOREIRA, S. A et al. Utilização de bagaço de caju como bioadsorvente na remoção de metais pesados de efluente industrial. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. 2007, João Pessoa. II CONNEPI, **2007**.
30. MOREIRA, S. A. et al. Remoção de Metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Química Nova*, v. 32, n 7, p. 1717 – 1722, **2009**.
31. NASCIMENTO, J. M. et al. Biossorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando a biomassa casca do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) modificada com ácido cítrico. *Revista de Ciências Ambientais*, v. 8, n. 1, p. 57 – 69, **2014**.
32. OLIVEIRA, F. D. et al. Copper and lead removal by peanut hulls: Equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, v. 248, n. 1, p. 931-940, **2009**.
33. ÖZCAN, A.S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acidactivated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.276, n.1, p.39-46, **2004**.
34. PIMENTEL, A. M.R.. Remoção de Co(II) e Mn(II) de soluções aquosas utilizando a biomassa *R. Opacus*. 2011. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais, PUC – Rio. Rio de Janeiro, **2011**.
35. PINO, G.H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da PUC – Rio. Rio de Janeiro, **2005**.
36. PINO, G. H. et al. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals engineering*, v. 19, p. 380 – 387, **2006**.
37. PITOL, F. L. Aplicações sustentáveis de Biomassa: Novas perspectivas. *Revista da Unifebe*, v. 9, p. 100 – 109, **2011**.
38. RAMACHANDRA, T. V. et al. Biosorption of heavy metals. *Research Journal Of Chemistry And Environment*, v. 7, p. 71 – 79, **2003**.
39. RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de Metais Pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 21-26, **2006**.
40. SANTOS, F.A. Uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* para biosorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia. 2007. 146 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de materiais, PUCRS – Porto Alegre, **2007**.
41. SCHNEIDER, I. A. H. Biossorção de metais pesados com a Biomassa de Macrófitos aquáticos. 1995. 157f. Tese (Doutor em Engenharia) – Programa de Pós – Graduação em Engenharia metalúrgica e dos materiais, UFRGS – Porto Alegre, **1995**.
42. SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Plantas Aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas. XIX Prêmio Jovem Cientista-2003–Água: Fonte de Vida, 16p, 2003.
43. SHUKLA, S. R.; PAI, R. S.; SHENDARKAR, A. D. Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. *Separation and purification technology*, v. 47, n. 3, p. 141-147, **2006**.
44. SEKHAR, K.C. et al. Removal of metal ions on industrial biomass with referenos to environmental control. *Internacional Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, v. 53, n. 1-2, p.107 - 120, **1998**.
45. SINGH, K. K. et al. Low cost bio-sorbent 'wheat bran'for the removal of cadmium from wastewater: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource technology*, v. 97, n. 8, p. 994 - 1001, **2006**.
46. SOUZA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, v. 30,

- n. 5, p. 1153 – 1157, 2007.
47. SOUZA, J. I. *et al.* Bioissorção de cobre, manganês e cádmio por biomassa de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R. L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). Acta bot. bras, v. 22, n. 1, p. 217 – 223, **2008**.
 48. TAJIK, H. *et al.*, Preparation of chitosan from brine shrimp (*Artemia urmiana*) cyst shells and effects of different chemical processing sequences on the physicochemical and functional properties of the product. Molecules, v. 13, n.6, p. 1263-1274, **2008**.
 49. TARLEY, C.R.; ARRUDA, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents, Chemosphere, v. 54, p. 987 -995, **2004**.
 50. UCUN, H. *et al.* Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. Bioresource technology, v. 85, n. 2, p. 155-158, **2002**.
 51. VAUGHAN, T. *et al.* Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. Bioresource Technology, v. 78, p. 133-139. **2001**.
 52. VIEIRA, R. H. S. F.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution?. International Microbiology, v. 3, n. 1, p. 17-24, **2010**.
 53. WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. Bioresource technology, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, **2008**.
 54. YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. Water Research, v. 37, n. 18, p. 4486-4496, **2003**.

Tabela 2: Capacidade de adsorção de diferentes resíduos agrícolas como adsorventes para a remoção de metais pesados em solução aquosa.

Adsorvente	Adsorvato	Capacidade de Adsorção	Referência
Cana de açúcar	Pb (II)	1,75 mg	Costa e Yamaura (2007)
Tangerina	Pb (II) e Cr (II)	17,2 e 5,77 mg	Batista (2014)
Casca de arroz	Cd (II) e Pb (II)	1,42 e 4,23 mg	Tarley (2004)
Casca de trigo	Cu (II)	10,84 mg	Basci (2004)
Farelo de trigo	Cd (II)	12,5 mg	Singh (2006)
Folhas de chá	Cu (II) e Pb (II)	48 e 65 mg	Amarasinghe e Williams (2007)
Café	Cu (II) e Cd (II)	2,0 mg	Minamisawa <i>et al</i> (2005)
Casca de amendoim	Cu (II) e Pb (II)	0,21- 0,18 mmol	Oliveira <i>et al</i> (2009)
<i>Pinus sylvestris</i>	Cr (VI)	122,2 mg	Ucun <i>et al</i> (2002)
Fibras de coco	Cd (II)	93,4 mg	Kadirvelu e Namasivayam (2003)
Fibras de celulose	Fe (II)	2,84 mg	Shukla <i>et al</i> (2006)
Casca de banana	Cd (II) e Cr (II)	35,52 e 131,56 mg	Memon <i>et al</i> (2008, 2009)