



Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutaí
Programa de Pós-Graduação em Conservação de
Recursos Naturais do Cerrado

CASCA DE OVO COMO BIORREATOR ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

ALINE MARIA DE SOUZA VIANA

Orientador (a): Prof. Dr. José Antonio Rodrigues de Souza

Coorientador (a): Prof^ª Dr^ª Débora Astoni Moreira

Urutaí, Junho de 2018



Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano

Reitor

Prof. Dr. Vicente Pereira Almeida

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação e Inovação

Prof. Dr. Fabiano Guimarães Silva

Campus Urutaí

Diretor Geral

Prof. Dr. Gilson Dourado da Silva

Diretor de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação

Prof. Dr. André Luís da Silva Castro

Programa de Pós-Graduação em Conservação de Recursos Naturais do Cerrado

Coordenador

Prof. Dr. Ivandilson Pessoa Pinto de Menezes

Urutaí, Junho de 2018

ALINE MARIA DE SOUZA VIANA

**CASCA DE OVO COMO BIOSSORVENTE ALTERNATIVO PARA
REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS RESÍDUARIAS**

Orientador(a)

Prof. Dr. José Antonio Rodrigues de Souza

Coorientador(a)

Prof^a Dr^a Débora Astoni Moreira

Dissertação apresentada ao Instituto Federal Goiano –
Campus Urutaí, como parte das exigências do Programa
de Pós-Graduação em Conservação de Recursos Naturais
do Cerrado para obtenção do título de Mestre.

Urutaí (GO)
2018

Os direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

ISSN XX-XXX-XXX

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/IF Goiano Campus Urutaí

V614c Viana, Aline Maria de Souza.

Casca de ovo como bioissorvente alternativo para remoção de metais pesado em águas residuárias / Campus Urutaí. [manuscrito] / Aline Maria de Souza Viana. -- Urutaí, GO: IF Goiano, 2018.

45 fls.

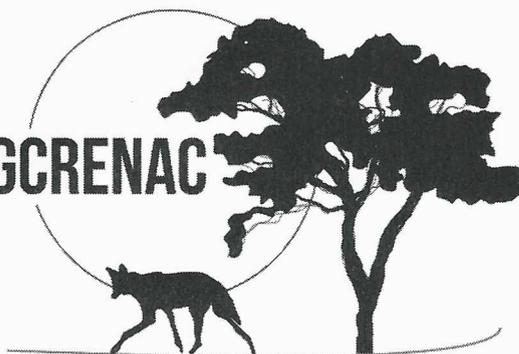
Orientador: Dr. José Antônio Rodrigues de Souza .

Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Conservação de Recursos Naturais do Cerrado) – Instituto Federal Goiano - Campus Urutaí, 2018.

1. Bioissorção. 2. Metais Pesados. 3. Isotermas. I. Título.

CDU 631/635

PPGRENAC

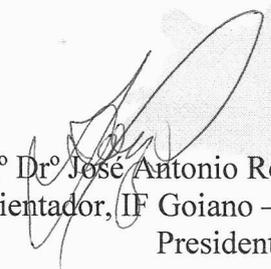


Programa de Pós-Graduação em Conservação de
Recursos Naturais do Cerrado

FICHA DE APROVAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

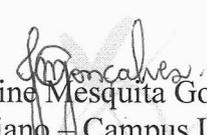
Título da dissertação:	Casca de ovo como bio sorvente alternativo para remoção de metais pesados em águas residuárias
Orientador(a):	José Antonio Rodrigues de Souza
Coorientador(a):	Débora Astoni Moreira
Autor(a):	Almeida Maria de Souza Riana

Dissertação de Mestrado **APROVADA** em 29 de junho de 2018, como parte das exigências para obtenção do Título de **MESTRE EM CONSERVAÇÃO DE RECURSOS NATURAIS DO CERRADO**, pela Banca Examinadora especificada a seguir.


Prof^o Dr^o José Antonio Rodrigues de Souza
Orientador, IF Goiano – Campus Urutaí
Presidente


Prof^a Dr^a Débora Astoni Moreira
Co-orientadora - IF Goiano – Campus Urutaí
Membro titular


Prof^o Dr^o Antover Panazzolo Sarmento
UFG – Regional Catalão
Membro titular


Dra^a Janine Mesquita Gonçalves
IF Goiano – Campus Urutaí
Membro titular

*“O rio atinge seus objetivos porque
aprendeu a contornar obstáculos.”
(Lao Tsé)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me manter firme, apesar das dificuldades, e ter me dado a graça de mais uma conquista.

À minha família pelo apoio e incentivo, por ser minha base, meu alicerce em cada uma das minhas jornadas. Sem vocês nada disso seria possível.

Ao professor Dr. José Antonio Rodrigues de Souza, pela orientação, pela paciência e apoio durante todo o curso, muito obrigada.

À professora Dr^a Débora Astoni Moreira pela co-orientação, pelo apoio e incentivo, sempre muito prestativa, muito obrigada.

À coordenação do PPG CRENAC pela cordialidade com os alunos.

À equipe do Laboratório de Pesquisa e Análises Químicas do Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí, pela colaboração durante toda execução do projeto.

À Dr^a Janine Mesquita Gonçalves, pela colaboração no trabalho, pela utilização do Laboratório de Solos do Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí, por todo o aprendizado que adquiri e, especialmente, pelas conversas e pelo carinho. Obrigada!

A todos os professores do mestrado pelo conhecimento que nos foi passado.

Aos colegas de turma pelo companheirismo e prestatividade de todos.

A todos os funcionários do Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí, pela colaboração nesses anos de curso.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram e me apoiaram pra que essa etapa fosse realizada.

MUITO OBRIGADA A TODOS!

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	10
CAPÍTULO 1 – ARTIGO 1	
POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DA CASCA DE OVO COMO BIODSORVENTE ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS E SUA POSTERIOR REUTILIZAÇÃO NA AGRICULTURA	12
1. INTRODUÇÃO	14
2. MATERIAL E MÉTODOS	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4. CONCLUSÃO	24
5. REFERÊNCIAS	25
CAPÍTULO 2 – ARTIGO 2	
UTILIZAÇÃO DE BIODSORVENTE NATURAL NA REMOÇÃO DE COBRE E POSTERIOR REUSO NA AGRICULTURA	29
1. INTRODUÇÃO	31
2. MATERIAL E MÉTODOS	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4. CONCLUSÕES	39
5. REFERÊNCIAS	39

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

CAPÍTULO 1 – ARTIGO 1

Figura 1 – Cinética de adsorção dos íons metálicos para a casca de ovo moída, a 25°C	19
Figura 2 – cinética de adsorção dos íons metálicos em competição para a casca de ovo moída, a 25°C.	21
Figura 3 - Isoterma de adsorção dos íons metálicos para a casca de ovo moída ajustadas conforme modelo proposto por Langmuir e Freundlich.	22
Tabela 1 - Características químicas e físicas das cascas de ovos moídas utilizadas nos ensaios experimentais	15
Tabela 2 – Valores médios e respectivos testes de média da quantidade de íons metálicos adsorvido pela casca de ovo moída e de eficiência de remoção em função do pH avaliado, a 25 °C	18
Tabela 3 – parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para biossorção dos íons metálicos pela casca de ovo moída	20
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos para biossorção dos íons metálicos em competição pela casca de ovo moída	21
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de íons metálicos pela casca de ovo moída	23

CAPÍTULO 2 – ARTIGO 2

Figura 1. Isoterma de Langmuir, obtidas a partir do ajuste da equação de adsorção aos dados obtidos experimentalmente para valores de cobre (II) na solução de equilíbrio.	34
Figura 2. Variação da altura e diâmetro de copa das plantas de alface submetidas ao tratamento testemunha e adição de cobre iguais aos Valores Orientadores de Prevenção (VP). Sendo: DAT = dias após transplântio (dias), VP e VI = aporte de 60 mg L-1 e 200 mg L-1 de Cobre (II).	35
Tabela 1. Características químicas e físicas das cascas de ovos moídas utilizadas nos ensaios experimentais.	32
Tabela 2. Valores médios de massa úmida (Ma), massa seca (MS) e porcentagens, em base úmida, de matéria seca total (PT), nas folhas (PF), caule (PC) e raiz (PR) das plantas de alface submetidas aos diversos tratamentos, e respectivos testes de médias.	37
Tabela 3. Valores médios da concentração de cobre (mg kg-1) nos órgãos das plantas de alface submetidas aos diferentes tratamentos, remanescente no solo, fator de bioconcentração (BCF) e respectivos testes de médias.	37

APRESENTAÇÃO

Um grande problema no cenário industrial é o descarte inadequado de seus resíduos. A presença de metais pesados nos efluentes lançados nos corpos d'água causa grande contaminação, afetando-se, assim, todo o ecossistema e a qualidade de vida dos seres nele inseridos. Os metais pesados podem apresentar alta toxicidade e são conhecidos por seus efeitos acumulativos. Nos seres vivos, os metais agem bloqueando as atividades biológicas, por meio da inativação enzimática devido às ligações formadas entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, ocasionando danos irreversíveis em diversos organismos.

Embora os metais pesados sejam necessários para a realização de diversos processos metabólicos, quando em excesso no organismo podem ser citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos.

O cobre em excesso no organismo humano pode causar náuseas, vômitos, diarreias, cólicas estomacais (BRYAN; LANGSTON, 1992), problemas respiratórios e decomposição do fígado (BILAL et al., 2013). Já a falta do mesmo pode causar anemia, osteoporose, entre outros (OLIVEIRA, 2011).

O zinco em altas concentrações pode causar dores de estômago, distúrbios pulmonares, febre, retardo do crescimento e até mesmo câncer (CAPRARESCU et al., 2015), em contrapartida também é classificado como micronutriente essencial à plantas e animais (MOREIRA, 2004).

No caso do níquel, este em pequenas quantidades é apontado como micronutriente, essencial às plantas (MOREIRA, 2004), porém em altas concentrações no organismo humano, aumentam-se as possibilidades de desenvolver câncer de pulmão, nariz, próstata, entre outras complicações (ALOMÁ-VICENTE et al., 2013).

O cromo é um metal altamente tóxico e pode ser facilmente encontrado em águas naturais (MORESCO, 2016) e, embora, o cromo (III) apresente menor toxicidade que o cromo (VI), a exposição prolongada a esse metal pode causar problemas como alergia de pele e câncer, entre outros problemas de saúde (CAPRARESCU et al., 2015).

Dentre os tratamentos convencionais utilizados para a remoção dos metais pesados em efluentes contaminados, estão alguns processos, tais como, floculação e/ou precipitação, eletrólise, cristalização e adsorção.

A adsorção é uma técnica bastante eficiente que consiste na transferência de massa da fase fluida para a superfície de um sólido utilizado como adsorvente (NASCIMENTO, 2014).

No entanto, aplicação dos métodos convencionais para o tratamento de efluentes contaminados por metais requer um alto custo e geram resíduos contaminantes (COSTAal., 2013), com isso, a busca por tratamentos alternativos e de baixo custo tem destacado a biossorção, técnica onde se utiliza biomassa como adsorvente (FENG et al., 2011). Dentre os biossorventes podemos citar casca de arroz, sabugo de milho, mesocarpo de coco e microrganismos entre outros.

O presente trabalho é composto por dois capítulos. No primeiro capítulo “Potencial de utilização da casca de ovo como biossorvente alternativo para remoção de metais pesados em águas residuárias e sua posterior reutilização na agricultura” apresenta o melhor pH de adsorção e o melhor tempo de contato na adsorção dos íons metálicos cobre(II), zinco (II), níquel (II) e cromo (III) pela casca de ovo moída, assim como o resultado de adsorção destes íons através das isotermas de Langmuir e Freundlich.

O segundo capítulo apresenta o estudo sobre a remoção de íons cobre presentes em águas residuárias por meio de biossorção natural, com posterior reutilização desse biossorvente em área cultivada. Para isso, casca de ovo de galinhas poedeiras foram utilizadas como adsorvente, determinando-se sua capacidade de remoção do íon cobre (II) por meio da isoterma de adsorção, bem como os efeitos de sua disposição final em solo cultivado com alface.

POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DA CASCA DE OVO COMO BIORSORVENTE ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS E SUA POSTERIOR REUTILIZAÇÃO NA AGRICULTURA

RESUMO

A remoção de íons metálicos é uma tarefa difícil devido ao elevado custo dos métodos de tratamento, o que tem contribuído para a intensificação de pesquisa por materiais adsorventes alternativos de baixo custo e que podem ser reutilizáveis, tendo seu valor agregado ao processo de adsorção. Assim, com este trabalho objetivou-se estudar potencial de utilização da casca de ovo como bioissorvente alternativo para remoção dos metais íons metálicos em águas residuárias. Especificamente determinar o pH e o tempo de contato que proporcionam melhor eficiência de remoção de íons metálicos presentes em águas residuárias utilizando-se o tratamento por bioissorção, assim como realizar estudos de adsorção com os íons cobre (II), cromo (III), níquel (II) e zinco (II). Para isso, utilizou-se casca de ovo como bioissorvente desenvolvendo estudos de adsorção em pH e cinética de adsorção. De acordo com os resultados, conclui-se que o pH que proporcionou maior eficiência de remoção foi igual a 5 para os íons cobre, cromo e zinco e, igual a 6 para o íon níquel; tendo em vista os turnos de trabalho, um período máximo de 24 horas poderá ser utilizado no processo bioissorção dos íons metálicos presentes e, quando todos os íons estiverem em solução, um período máximo de 12 horas passa a ser recomendado.

Palavras-Chave: bioissorção, cinética, metal pesado.

POTENTIAL USE OF EGGSHELL AS AN ALTERNATIVE BIOSORVENT FOR REMOVAL OF HEAVY METALS IN WASTEWATER AND THEIR SUBSEQUENT REUSE NA AGRICULCUTURE

ABSTRACT

The removal of metal ions is a difficult task due to the high cost of treatment methods, which has contributed to intensify the search for alternative adsorbent materials of low cost and can be reusable, and their value added to the adsorption process. Thus, with this study aimed to determine the pH and the contact time that provide better removal efficiency of metal ions present in wastewater using biosorption treatment. For this, eggshell was used as biosorbent developing studies of adsorption in pH and kinetics of adsorption. According to the results, it is concluded that the pH providing the highest removal efficiency was equal to 5 for copper, chromium and zinc ions, and equal to 6 for nickel ion; considering the work shift, a maximum period of 24 hours may be used in the biosorption process of the metal ions present and, when all the ions are in solution, a maximum period of 12 hours is recommended.

Keywords: biosorption, kinetics, heavy metal.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento constante do consumo e, conseqüentemente, das atividades industriais, tem causado diversos problemas ambientais em virtude da geração de resíduos contendo elementos tóxicos, como os metais pesados, que, apesar de serem essenciais para inúmeros processos metabólicos dos organismos, quando em excesso, podem se tornar, potencialmente, citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (MÓDENES et al., 2013).

Metais pesados como o cobre, níquel, cromo e zinco estão entre os poluentes mais tóxicos presentes em efluentes provenientes de processos industriais. O cobre, mesmo em baixas concentrações, pode se depositar no cérebro, pele, fígado e pâncreas causando sérios efeitos toxicológicos nos seres humanos, enquanto que, o níquel pode causar dermatites, asma, náuseas e câncer (AL BAKHEET et al., 2013). O cromo, dependendo da forma como se encontra, em doses elevadas pode causar ulceração do septo nasal, inflamação da mucosa nasal, bronquite crônica e enfisema (GOMES et al., 2005). Já o excesso de zinco está associado à supressão da resposta imune, diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL) e à redução das concentrações de cobre no plasma (CRUZ; SOARES, 2011)

Existem várias tecnologias para remoção dos metais pesados em efluentes industriais tais como oxidação e redução química, ultrafiltração, eletrodialise e osmose reversa, processos eletroquímicos, troca iônica, evaporação, entre outras (SUZAKI et al., 2015). Todavia, estes métodos 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 (ZHANG et al., 2014)

Para solucionar este problema, a biossorção tem surgido como alternativa eficiente e economicamente viável para remoção ou recuperação de metais pesados do ambiente, uma vez que este processo de tratamento é baseado na capacidade de ligação entre o metal e o adsorvente natural, que pode ser constituído por biomassa, bactérias, fungos e algas (SILVA et al., 2014).

Um fator chave no sucesso do processo de biossorção é a escolha adequada do material adsorvente, que deve apresentar como característica fundamental, além da alta capacidade de remoção, um baixo custo (SILVA et al., 2014). Assim, a utilização de casca de ovo no processo de biossorção de metais pode se tornar uma alternativa viável, uma vez que é um resíduo de atividades avícolas e alimentícias.

Todavia, torna-se necessário o conhecimento das condições químicas e físicas do meio aquoso e do material biossorvente, além, é claro, da compreensão dos dados de equilíbrio e dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica do processo. Dessa forma, com este

trabalho, objetivou-se estudar o potencial de utilização da casca de ovo como biossorvente alternativo para remoção dos metais íons metálicos em águas residuárias. Especificamente, determinar o pH e o tempo de contato do biossorvente de casca de ovo moída que proporcionam melhor eficiência de remoção de metais pesados presentes em águas residuárias, assim como, realizar estudos de adsorção dos íons cobre, cromo, níquel e zinco, ajustando-se isotermas conformes modelos propostos por Langmuir e Freundlich.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização dos estudos, cascas de ovos de galinhas poedeiras da raça Plymouth Rock Branca foram coletadas em unidades incubadoras na região de Pires do Rio - GO e conduzidas ao Laboratório de Pesquisa e Análises Químicas, do Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí, em Urutaí – GO, onde foram previamente secas ao ar, trituradas e passadas em peneiras de 0,074 mm.

Posteriormente, as seguintes características foram determinadas: massa específica, conforme descrito em EMBRAPA (1997); umidade, sólidos totais, pH em água e cloreto de cálcio e, condutividade elétrica, segundo metodologia descrita por Kiehl (1985); zinco, cobre, níquel e cromo, por espectrofotometria de absorção atômica após a digestão com ácido nítrico e perclórico, conforme adaptação da metodologia descrita por Soares et al. (2004); nitrogênio total, segundo metodologia descrita por EMBRAPA (1999); carbono orgânico, segundo metodologia descrita por Defelipo e Ribeiro (1981). Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das características das cascas de ovos utilizadas nos ensaios experimentais.

Tabela 1 - Características químicas e físicas das cascas de ovos moídas utilizadas nos ensaios experimentais

Características	Concentração
Umidade (dag kg ⁻¹)	13,55
pH em água	9,02
pH em CaCl ₂	7,22
Condutividade Elétrica (uS cm ⁻¹)	226,80
Nitrogênio total (dag kg ⁻¹)	9,17
Sólidos Totais (mg kg ⁻¹)	201,55
Carbono Orgânico (dag kg ⁻¹)	0,69
Matéria Orgânica (dag kg ⁻¹)	1,19
Cobre (mg kg ⁻¹)	5,84
Cromo (mg kg ⁻¹)	nd
Níquel (mg kg ⁻¹)	7,57
Zinco (mg kg ⁻¹)	16,36

Sendo: nd abaixo do limite de detecção

Para se determinar a influência do pH na adsorção dos diferentes íons metálicos pela casca de ovo moída, foram preparadas soluções contendo o metal a ser avaliado na concentração de 100 mg L^{-1} e com valores variando entre 4 a 6, além do pH natural (sem ajuste).

Posteriormente, 20 mL da solução e 0,5 g de casca de ovo moída foram transferidos para erlenmeyers com capacidade volumétrica de 125 mL, onde ficaram sob agitação durante 24 horas, a 25° C . Finalizado este período, estas misturas foram centrifugadas a 1258 g (FRC) durante 15 minutos e filtradas em papel de filtro quantitativo.

As concentrações dos íons metálicos foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama e as quantidades adsorvidas foram obtidas pela diferença entre a concentração inicial e aquela obtida na solução de equilíbrio. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, sendo os ensaios realizados em três períodos distintos, entre dezembro de 2017 a março de 2018.

Para a condução dos estudos de cinética, foram preparadas soluções na concentração de 100 mg L^{-1} e com o pH que proporcionou melhor adsorção do íon metálico. Posteriormente, 20 mL da solução e 0,5 g de casca de ovo moída foram transferidos para erlenmeyers com capacidade volumétrica de 125 mL, onde ficaram sob agitação de 100 rpm, a 25° C .

Os ensaios foram conduzidos em sistema de batelada nos intervalos de tempo pré-determinados de 10, 30, 120, 360, 480, 720, 1440 minutos, sendo, após este período, centrifugadas a 1258 g (FRC) por 15 minutos e filtradas em papel de filtro quantitativo, obtendo-se a solução de equilíbrio.

Os íons metálicos foram determinados por meio de espectrofotometria de absorção atômica, sendo a quantidade de íon adsorvido obtida pela diferença entre a concentração inicial e aquela obtida na solução de equilíbrio. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, sendo os ensaios realizadas em três períodos distintos, entre dezembro de 2017 a março de 2018.

A cinética de adsorção dos metais em estudo pelo bioadsorvente foi avaliada pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (equação 1) e pseudosegunda ordem (equação 2)

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) + \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo: q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de metal adsorvida no tempo t (min); k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as constantes de velocidade referente a primeira e segunda ordem, respectivamente.

Na condução dos ensaios de adsorção, foram preparadas soluções contendo o íon metálico a ser estudado nas concentrações iguais a 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 500, 750 e 1000 mg L^{-1} e com o pH ajustado para o melhor valor de adsorção (obtido no Capítulo 1).

Posteriormente, 20 mL da solução e 0,5 g de casca de ovo moída foram transferidos para erlenmeyers com capacidade volumétrica de 125 mL, onde ficaram sob agitação de 100rpm, a 25 °C, por um período de 24 horas (conforme estudo de cinética descrito no Capítulo 1), sendo, então, centrifugadas a 1258 g (FRC) por 15 minutos e filtradas à vácuo, obtendo-se a solução de equilíbrio. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, sendo os ensaios realizados em três períodos distintos, entre dezembro de 2017 a março de 2018.

Os íons metálicos foram determinados por meio de espectrofotometria de absorção atômica em chamas, sendo a quantidade de íon adsorvido obtida pela diferença entre a concentração inicial e aquela obtida na solução de equilíbrio. Para descrever e avaliar o comportamento do processo de biossorção, foram utilizados os modelos de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2), conforme descrito por Nascimento et al. (2014).

$$\theta = \frac{\theta_m * K * C_{eq.}}{(1+K * C_{eq.})} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

θ = quantidade adsorvida (mg g^{-1});

θ_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K = coeficiente relacionado à energia de ligação (L mg^{-1});

$C_{eq.}$ = concentração do íon na solução (mg L^{-1}).

$$\theta = k_f C_{eq.}^{\frac{1}{n}} \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que:

θ = quantidade adsorvida (mg g^{-1});

k_f = constante de Freundlich (mg g^{-1})

$C_{eq.}$ = concentração do íon na solução (mg L^{-1}).

n = parâmetro empírico

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH é um dos fatores que apresenta maior influência no processo de adsorção, pois interfere diretamente na especiação tanto do adsorbato, quanto do adsorvente, modificando a forma como interagem (CAMARA, 2014). Na Tabela 2 estão apresentados a quantidade de íons absorvido e a eficiência de remoção nos diferentes valores de pH avaliados.

Tabela 2 – Valores médios e respectivos testes de média da quantidade de íons metálicos adsorvido pela casca de ovo moída e de eficiência de remoção em função do pH avaliado, a 25 °C.

pH	Quantidade adsorvida (mg kg ⁻¹)	Eficiência (%)
Cobre		
4	2,3427 ± 0,0040 d	56,47 ± 0,10 d
5	2,5876 ± 0,0062 c	64,69 ± 0,16 c
6	2,9741 ± 0,0043 b	74,35 ± 0,17 b
Sem ajuste (6,5)	3,1621 ± 0,0440 a	79,05 ± 0,11 a
Cromo		
4	3,9944 ± 0,0041 a	99,86 ± 0,10 a
5	3,9911 ± 0,0074 a	99,78 ± 0,18 a
Sem ajuste (5,6)	3,9626 ± 0,0072 a	99,82 ± 0,18 a
6	3,9917 ± 0,0060 a	99,79 ± 0,15 a
Níquel		
4	0,6011 ± 0,0300 e	15,03 ± 0,75 e
5	0,6875 ± 0,0192 d	17,19 ± 0,48 d
6	0,9376 ± 0,0173 c	23,44 ± 0,43 c
Sem ajuste (6,9)	1,5717 ± 0,1777 a	39,29 ± 0,44 a
7	1,4200 ± 0,0065 b	35,50 ± 0,16 b
Zinco		
4	3,8280 ± 0,0022 b	95,70 ± 0,06 b
5	3,8539 ± 0,0042 a	96,36 ± 0,11 b
Sem ajuste (5,8)	3,8299 ± 0,0033 b	95,75 ± 0,08 a
6	3,8347 ± 0,0017 b	95,75 ± 0,08 b

Médias seguidas de uma mesma letra minúscula na coluna, não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

A partir da concentração do íon metálico em solução e do valor do produto de solubilidade (Kps), determinou-se que o valor de pH no qual ocorreria a precipitação do cobre e cromo seria a partir de 5,5, enquanto para o níquel e zinco, a precipitação ocorreria a partir de valores de pH iguais a 6,8 e 5,6, respectivamente.

Dessa forma, verificou-se que o pH da solução que proporcionou maior adsorção do metal pela casca de ovo moída e, conseqüentemente, maior eficiência de remoção foi igual a 5

para os íons cobre, cromo e zinco e, igual a 6 para o íon níquel, uma vez que valores de pH superiores proporcionariam precipitação dos íons metálicos como hidróxido, influenciando na adsorção dos íons metálicos pela casca de ovo.

Observa-se, ainda, que a capacidade de bioadsorção aumenta com a elevação do pH da solução, a exceção do cromo, em que não foram observadas diferenças estatisticamente significativas na remoção do íon com incrementos no valor de pH. De acordo com Fontana et al. (2016), esse comportamento pode ser devido ao fato que a alta concentração e alta mobilidade dos íons H^+ levam à bioadsorção preferencial dos íons hidrogênios em vez dos íons metálicos.

Já em relação ao cromo, tal fato pode estar relacionado à faixa de pH avaliado, uma vez que tanto Malkoc et al. (2006) como Cadaval et al. (2013), Camara (2014) e Costa et al. (2015), nos seus estudos com frutos de uma espécie de carvalho, quitosana em pó, areia revestida com quitosana e mesocarpo de maracujá, respectivamente, observaram comportamento semelhantes, quando compararam a adsorção nas faixas de pH variando entre 4 a 6, sendo que o melhor desempenho foi observado no pH 3. De acordo com Guibal (2004), a adsorção de cromo diminuiu com o aumento do pH devido ao fato de que incrementos no pH resultam em redução na disponibilidade de sítios.

A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem, e sobre os fatores que influenciam a taxa de adsorção. Além disso, fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente (CAMARA, 2014). Assim, o efeito do tempo de contato na capacidade de bioadsorção dos íons metálicos pela casca de ovo moída foi avaliado e os resultados estão apresentados na Figura 1.

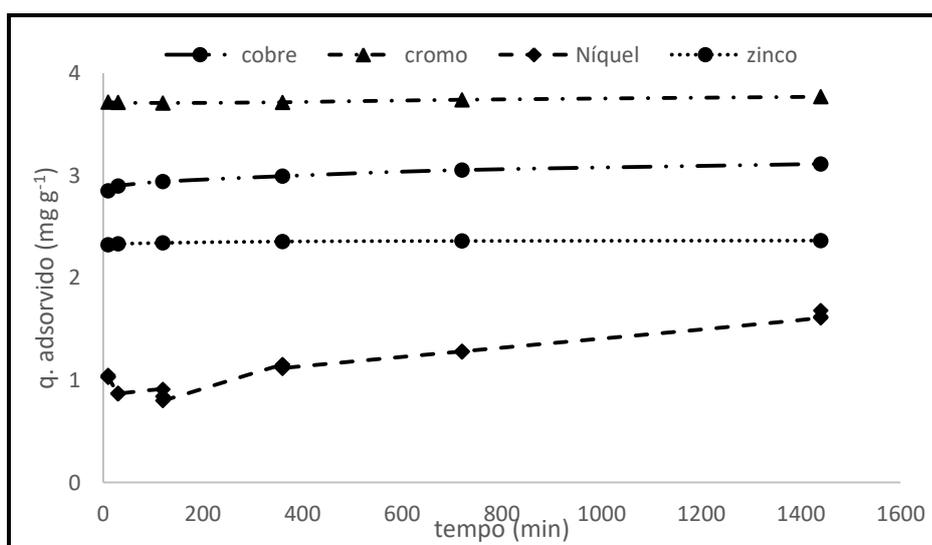


Figura 1 – Cinética de adsorção dos íons metálicos para a casca de ovo moída, a 25°C.

Observa-se, na Figura 1, que a exceção do íon níquel, o equilíbrio de adsorção começa a ser atingido nos minutos iniciais, sendo que a partir dos 30 minutos não foram observadas variações expressivas, tornando a adsorção praticamente constante. Assim, esta rápida adsorção e o alcance do equilíbrio em curto período de tempo demonstra a eficiência do biossorvente. Segundo Fontana et al. (2016), um rápido processo de biossorção é uma característica importante de um biossorvente para a aplicação prática no tratamento de águas residuárias.

Para melhor entendimento da cinética e analisar os dados obtidos experimentalmente, utilizou-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os valores determinados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para biossorção dos íons metálicos pela casca de ovo moída

Parâmetros	cobre	cromo	níquel	zinco
pseudo primeira ordem				
qe (mg g ⁻¹)	3,0704	3,7307	0,9168	2,4581
k ₁ (min ⁻¹)	1,6121 10 ⁻⁴	1,8421 10 ⁻⁵	4,6060 10 ⁻⁴	4,6060 10 ⁻⁴
R ²	0,6687	0,6159	0,8627	0,7742
pseudo segunda ordem				
qe (mg g ⁻¹)	3,7133	3,8402	1,6466	3,9274
K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0250	0,0884	6,9213 10 ⁻³	5,1852 10 ⁻³
R ²	0,9898	0,9999	0,9756	0,9954

Sendo: qe é a capacidade de adsorção no equilíbrio; k₁ e k₂ são as constantes de velocidade referente a primeira e segunda ordem, respectivamente; e R² é o coeficiente de correlação.

Comparando os valores para os modelos propostos na Tabela 3, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a cinética de adsorção, visto que apresentou valores de coeficiente de correlação linear (R²) superiores àqueles obtidos no modelo de pseudo-primeira ordem, estando próximo de 1 para todos os íons metálicos avaliados.

Além disto, pode-se constatar que os valores de qe calculados para este modelo estão bem próximos aos obtidos experimentalmente (3,70; 3,86; 1,68 e 3,98 mg g⁻¹ para os íons cobre, cromo, níquel e zinco, respectivamente). Este modelo indica que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio ou quimissorção (HO et al., 2006).

De acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem, verificou-se que o equilíbrio de adsorção ocorre nos tempos de contato de 1300; 1400; 1480 e 1400 minutos para os íons cobre, cromo, níquel e zinco, respectivamente. Tendo em vista a facilidade dos turnos de trabalho, um período máximo de 24 horas poderá ser utilizado no processo biossorção dos íons metálicos presentes, isoladamente, nas águas residuárias.

A fim de se estudar o efeito da presença simultânea (em competição) de todos os íons metálicos em solução na velocidade de biossorção, o estudo de cinética de adsorção foi realizado. Na Figura 2 está apresentado o efeito do tempo de contato na biossorção dos íons metálicos presentes, simultaneamente, em solução.

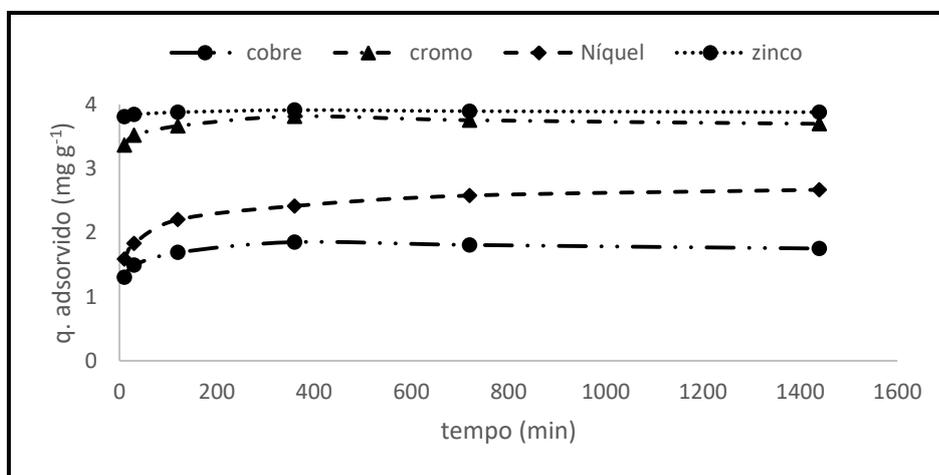


Figura 2 – cinética de adsorção dos íons metálicos em competição para a casca de ovo moída, a 25°C.

Verifica-se, na Figura 2, que o equilíbrio da adsorção ocorre rapidamente, sendo que a partir de 360 minutos não foram observadas variações expressivas, tornando a adsorção praticamente constante. Dessa forma, observou-se uma menor velocidade de adsorção quando todos os íons metálicos estão presentes em solução (em competição) em relação à solução contendo apenas um íon metálico (isolado).

Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para biossorção pela casca de ovo moída dos íons metálicos presentes simultaneamente na solução (competição)

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos para biossorção dos íons metálicos em competição pela casca de ovo moída

Parâmetros	cobre	cromo	níquel	zinco
pseudo primeira ordem				
q_e (mg g ⁻¹)	1,3416	3,4270	1,9447	3,9240
k_1 (min ⁻¹)	-1,1515 10 ⁻⁵	-2,303 10 ⁻⁵	2,303 10 ⁻⁴	-1,6121 10 ⁻⁵
R ²	0,076	0,1219	0,5945	0,2226
pseudo segunda ordem				
q_e (mg g ⁻¹)	1,7705	3,6703	2,6810	3,8510
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-0,01272	-0,02028	0,0175	-0,04521
R ²	0,9518	0,9985	0,9936	0,9998

Sendo: q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade referente a primeira e segunda ordem, respectivamente; e R^2 é o coeficiente de correlação.

De acordo com a Tabela 4, verifica-se comportamento semelhante àquele observado para as soluções contendo apenas um íon metálico, em que o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor a cinética de adsorção, apresentando maiores valores de coeficiente

de determinação (R^2), bem como valores de q_e calculados próximos aos obtidos experimentalmente (1,85; 3,70; 2,60 e 3,82 mg g^{-1} para os íons cobre, cromo, níquel e zinco, respectivamente), indicando, portanto, que a reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio ou quimissorção.

De acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem, verificou-se que o equilíbrio de adsorção para a solução contendo todos os íons metálicos analisados ocorre nos tempos de contato de 780; 900; 850 e 740 minutos para os íons cobre, cromo, níquel e zinco, respectivamente. Tendo em vista a facilidade dos turnos de trabalho, um período máximo de 12 horas poderá ser utilizado no processo biossorção dos íons metálicos presentes, em conjunto, nas águas residuárias.

Também, ao se comparar os valores capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) quando o íon metálico está isolado ou em competição, obtidos pelo modelo de pseudo segunda ordem, verificou-se que houve redução na quantidade adsorvida do íon cobre e um aumento na adsorção de níquel, permanecendo praticamente constante os íons cromo e zinco. De acordo com Moreira et al. (2012), esse fato está relacionado com interferência negativa do níquel sobre o cobre, provocando sua dessorção.

Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para verificar a eficiência dos adsorventes em relação a sua capacidade de adsorção por meios das interações com o adsorbato e, assim, poder determinar a melhor aplicação do adsorvente (FERREIRA et al, 2015). Na Figura 1 estão apresentadas as isotermas de adsorção dos íons metálicos estudados conforme modelo proposto por Langmuir e Freundlich, obtida pela relação entre a quantidade de metal adsorvida e a concentração de equilíbrio.

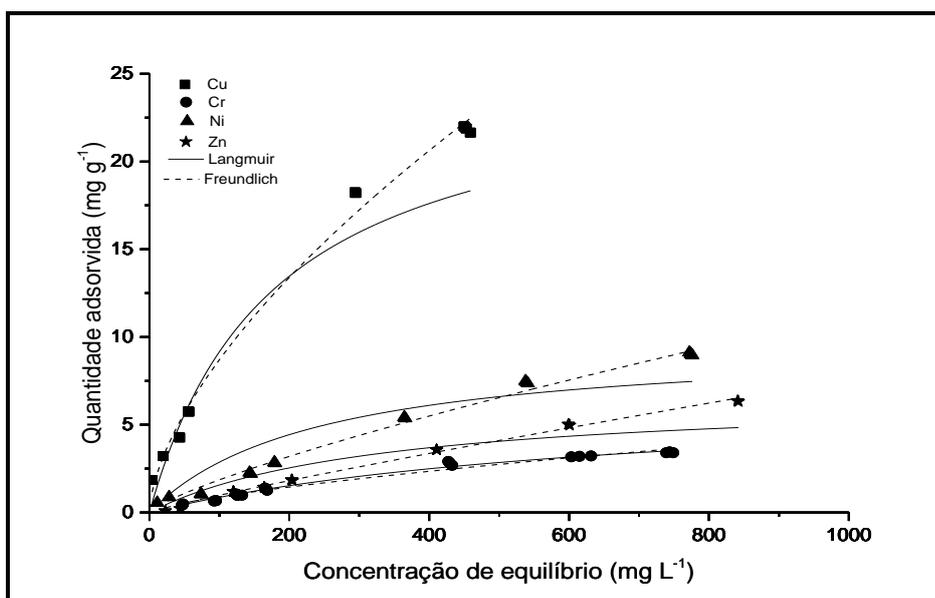


Figura 3 - Isoterma de adsorção dos íons metálicos para a casca de ovo moída ajustadas conforme modelo proposto por Langmuir e Freundlich.

Analisando a Figura 1, verifica-se que a adsorção dos íons estudados aumentou com incrementos nas concentrações do adsorbato. De acordo com Mc Cable et al. (2000), as isotermas obtidas podem ser classificadas como do tipo favorável, uma vez que apresentam leve concavidade para baixo e parâmetro de equilíbrio (RL) entre 0 e 1. Ainda segundo estes autores, isotermas côncavas são favoráveis ao processo de adsorção, possibilitando extrair quantidades relativamente altas, mesmo em baixos níveis de concentração do adsorbato (cobre II). Também, conforme classificação de Giles (GILES et al., 1974), as isotermas obtidas pertencem ao grupo L e subgrupo 1, refletindo alta afinidade dos cátions metálicos com um sítio específico e, cujo formato da curvatura inicial voltada para baixo ocorre devido a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos (LIMA, 2013).

Entre os diversos modelos que descrevem a adsorção, os mais comumente citados na literatura são aqueles propostos por Langmuir e por Freundlich. A teoria de Langmuir se baseia no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (ATKINS, 1994). O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e considera que os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do adsorbente e ocorre em multicamadas (YAMAMURA e YAMAMURA, 2005). Na Tabela 1 estão apresentados os valores dos parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de íons metálicos pela casca de ovo moída.

Parâmetros	Íons metálicos			
	cobre	cromo	Níquel	zinco
	Langmuir			
θ_m (mg g ⁻¹)	25,4291 ± 2,0855	6,7283 ± 0,4244	9,7928 ± 1,1058	6,7354 ± 1,0929
K (L mg ⁻¹)	0,0056 ± 0,0015	0,0015 ± 0,0002	0,0041 ± 0,0012	0,0030 ± 0,0011
R ²	0,9244	0,9897	0,9186	0,9014
	Freundlich			
K _f (mg g ⁻¹)	0,4945 ± 0,0625	0,0361 ± 0,0077	0,0508 ± 0,0073	0,0162 ± 0,0021
n	1,6061 ± 0,0599	1,4357 ± 0,0711	1,2793 ± 0,0377	1,1230 ± 0,0263
R ²	0,9923	0,9757	0,9924	0,9948

Sendo θ_m = capacidade máxima de adsorção; K = coeficiente relacionado à energia de ligação (L mg⁻¹); R² = coeficiente de determinação; k_f = constante de Freundlich (mg g⁻¹); n = parâmetro empírico, constante.

De acordo com a Tabela 1, verifica-se tanto o modelo proposto por Langmuir como aquele proposto por Freundlich se ajustaram aos dados experimentais, apresentando

coeficientes de correlação (R^2) próximos de 1. De modo geral, o modelo de Freundlich foi o apresentou melhor ajuste, apresentando os maiores coeficientes de correlação.

Tanto a capacidade máxima de adsorção, como o parâmetro relacionado a energia de ligação, obtidos pelo modelo de Langmuir, foi maior para o cobre, seguida pelo níquel, zinco e cromo, apresentando a seguinte sequência de afinidade $Cu > Ni > Zn \cong Cr$. Dessa forma, verifica-se que a adsorção foi influenciada pela eletronegatividade dos íons metálicos, seguindo a mesma sequência da escala de eletronegatividade de Pauling ($Cu = 1,9$; $Ni = 1,8$; $Zn = 1,6$ e $Cr = 1,6$).

De acordo com Barros (2012), a eletronegatividade está relacionada à atração entre os elétrons e o núcleo de uma espécie. Assim, essa grandeza está intimamente relacionada ao tamanho do raio iônico porque, quanto menor o seu tamanho, maior é a força de atração entre os elétrons e o núcleo porque a distância entre eles será menor. Portanto, quanto maior a eletronegatividade, maior a afinidade entre os íons metálicos e o adsorvente.

De acordo com Malik (2003), ao se analisar os parâmetros do modelo proposto por Freundlich, verifica-se sequência de afinidade dos íons metálicos pela casca de ovo moída semelhante àquela obtida pelo modelo de Langmuir, porém com preferência do íon níquel em relação ao zinco. Também, conforme Malik (2003) e Clark (2010) observa-se que os sítios são heterogêneos energeticamente e que a isoterma de adsorção dos metais é do tipo favorável.

Ao se comparar os resultados da capacidade de adsorção dos íons metálicos obtidas neste estudo aos diversos estudos de adsorção, tais como aqueles desenvolvidos por Barros (2012), Lopes (2016), Argun et al. (2007), Fagundes-Klen et al. (2007) e Muataz et al. (2010), verificou-se que a casca de ovo moída apresentou capacidade máxima de adsorção de íons metálicos superior ao carvão ativado e outros bioadsorventes naturais. Assim, de modo geral, verifica-se que a casca de ovo moída pode ser utilizada para o processo de remoção dos íons metálicos, substituindo outros materiais utilizados, apresentando eficácia superior, mesmo em baixas concentrações, sendo, portanto, uma alternativa econômica em relação ao tratamento convencional.

4 . CONCLUSÃO

De acordo com as condições experimentais, pode se concluir que, de modo geral, a capacidade de bioadsorção aumenta com a elevação do pH da solução até ocorrência de precipitação; o pH que proporciona maior eficiência de remoção do íon metálico pela casca

de ovo moída foi igual a 5 para os íons cobre, cromo e zinco e, igual a 6 para o íon níquel; o modelo de pseudo segunda ordem descreveu melhor a cinética de adsorção dos íons metálicos isolados e em competição na solução; considerando-se os turnos de trabalhos, recomenda-se um tempo máximo de contato no processo de bioadsorção de 24 horas e de 12 horas, quando os íons metálicos estiverem isolados ou em competição na solução, respectivamente.

Tanto o modelo de Langmuir quanto o modelo de Freundlich descrevem adequadamente a adsorção dos íons cobre, cromo, níquel e zinco pela casca de ovo moída; a capacidade máxima de adsorção para os íons de cobre zinco, níquel e cromo, foi de 25,4291; 6,7354; 9,7928 e 6,7283, respectivamente; a sequência de afinidade na adsorção dos íons metálicos foi $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} \approx \text{Cr}$; a casca de ovo apresentou potencial para a remoção dos íons metálicos, podendo ser utilizada em sistemas de tratamento de efluentes.

5. REFERÊNCIAS

- AL BAKHEET, S. A.; ATTAFI, I. M.; MAAYAH, Z. H.; ABD-ALLAH, A. R.; ASIRI, Y. A.; KORASHY, H. M. **Effect of long-term human exposure to environmental heavy metals on the expression of detoxification and DNA repair genes**. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), v.181, p.226–32, 2013.
- ARGUN, M. E.; DURSUN, S.; OZDEMIR, C.; KARATAS, M. **Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics**. Journal of hazardous materials, v.141, n.1, p.77-85, 2007.
- ATKINS, P.W. **Physical chemistry**. 5.ed.Oxford: Oxford University Press, 1994.1072p.
- BARROS, A. M. **Bioadsorção e dessorção dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela macrófita aquática azolla pinnata**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- CADAVAL, T. R. S.; CAMARA, A. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different deacetylation degrees. **Desalination and Water Treatment**. 51, 2013, 7690–7699.
- CAMARA, A. S. **Adsorção de cromo (VI) em leito fixo utilizando partículas de areia recobertas com Quitosana**. FURG: 79p, 2014. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande, 2014.
- CLARK, H. L. M. - **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- COSTA, Y. J.; SOUZA, T. F.; REIS, E. N; JESUS, E. **Estudo cinético e de equilíbrio da bioadsorção de Cr(VI) de solução aquosas usando mesocarpo de maracujá-amarelo como bioadsorvente**. Scientia Plena, v.11, n.12, 2015.

CRUZ, J. B. F.; SOARES, H. F. **Uma revisão sobre o zinco. Ensaios e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v.15, n.1, 2011

DEFELIPO, B. V., RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1981. 17p. Boletim de Extensão, 29.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de análise química dos solos, plantas e fertilizantes**. Embrapa Solos, 1999. 370p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FAGUNDES-KLEN, M. R.; FERRI, P.; MARTINS, T. D.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. **Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network**. *Biochemical Engineering Journal*, v. 34, n. 22, p. 136-146, 2007.

FENG, S., HUANG, J., WANG, J. **Loss of the Polycomb group gene polyhomeotic induces non-autonomous cell overproliferation**. *EMBO Rep.* 12(2): 157--163. 2011.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. **Adsorção de Cu 2+ e Cr 3+ em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar**. *Cerâmica*, v.61. n.360, 2015

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. F.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. **Biossorção de Pb (ii) por casca de urucum (bixa orellana) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmica**. *Química Nova*, Vol. 39, No. 9, 1078-1084, 2016

GOMES, M. R.; ROGERO, M. M.; TIRAPÉGUI, J. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, v.11, n.5, p.262-266, 2005.

GUIBAL E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review *Separation and Purification Technology*. 38, 2004, 43–74.

HO, Y. S.; Ofomaja, A. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. **Journal of Hazardous Materials** v.129, p.137-142, 2006.

KIEHL, E. J. Fertilizantes orgânicos. Piracicaba: Ceres,1985. 492 p.

LEZCANO, J. M. et al. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from a eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2666-2674, jul. 2011.

LIMA, L. C. C. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. Dissertação (Mestrado em Química). Brasília-DF: Instituto de Química - UNB 2013. 80p

MALIK, P. K. **Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36**. *Dyes and Pigments*. v. 56, p. 239-249, 2003.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; ABALI, Y. **CR(VI) adsorption by waste acorn of Quercus ithaburensis in fixed beds: Prediction of breakthrough curves.** Chemical Engineering Journal. 119, 2006, 61–68.

MARTINS, W. A. M.; OLIVEIRA, A. M. B. M.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.10, n.1, 2015.

MC CABLE, W. L, SMITH, J.C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 816-817, 2000.

MÓDENES, A. N.; ROSS, A. A.; SOUZA, B. V.; DOTTO J.; GERALDI, C. Q.; QUIÑONES, F. R. E.; KROUMOV, A. D., 2013, **Biosorption of BF-4B Reactive Red Dye by using Leaves of Macrophytes Eichhornia crassipes**, International Journal Bioautomation, vol. 17, p. 33-44.

MÓDENES, N.; APARECIDO, ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E., LEICHTWEIS, W. A., MORA, N. D. Remoção dos metais pesados Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita Eichhornia crassipes. Rem: **Revista Escola de Minas**, v.66, n.3. 2013.

MOREIRA, D. A.; SOUZA, J. A R.; REIS, E; GARIGLIO, H. A.; REIS, C. **Estudo da adsorção simultânea de cobre, níquel e zinco por vermicomposto utilizando planejamento fatorial.** Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia, v. 9, n. 2, 2012.

MUATAZ, A. A.; OMER, Y. B.; BASSAM, S. T.; ALAADIN, A. B.; MAZEN, K.; MAMDOUH, A.; MOHAMMED, F.; FARAJ, A. A. Removal of Chromium (III) from Water by Using Modified and Nonmodified Carbon Nanotubes. **Journal of Nanomaterials**, 2010.

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

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (Mauritia flexuosa L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II).** Acta Amazônica, vol 4, n. 4. 2013.

SILVA, J. L. B. C., PEQUENO, O. T. B. L., ROCHA, L.K.Y.S., ARAÚJO, E.C.O.A., MARCIEL, T. A. R; BARROS, A. J. M. B., 2014. **Biossorção de metais pesados: uma revisão.** Revista Saúde e Ciência, vol. 3, no. 3, pp. 137-149.

SOARES J.P., SOUZA J.A de, CAVALHEIRO E.T.G. **Caracterização das amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na adsorção de Co (II), Zn (II) e Cu (II).** Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 1, p.5-9, 2004

SUZAKI, P. Y. R, M. M.; BERGAMASCO, R.; FAGUNDES - KLEN, M. R.; KLEINÜBING, S. J.; HONORIO, J. F. **Estudo do equilíbrio de biossorção dos íons cu^{2+} e ni^{2+} em sistema batelada pelo resíduo da extração do alginato da alga sargassum filipendul.** UFSCAR: XXXVII ENEMP. In Congresso Brasileiro de sistemas particulados, 2015.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. “Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar”. In: **INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC**, Santos, 2005.

ZHANG, Y. Z.; JIN, Y. Q.; LÜ, Q. F.; CHENG, X. S. **Removal of copper ions and methylene blue from aqueous solution using chemically modified mixed hardwoods powder as a biosorbent**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V.53, n.11, p4247-4253, 2014.

UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTE NATURAL NA REMOÇÃO DE COBRE E POSTERIOR REUSO NA AGRICULTURA

RESUMO

Diversos métodos para a remoção de metais pesados têm sido utilizados para o tratamento de efluentes, porém estes são muitas vezes restritos por inviabilidade técnica e/ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações respectivamente. Neste trabalho, objetivou-se estudar a remoção de íons cobre presentes em águas residuárias por meio de biossorção natural, com posterior reutilização desse biossorvente em área cultivada. Para isso, cascas de ovo de galinhas poedeiras foram utilizadas como adsorvente, determinando-se sua capacidade de remoção do íon cobre (II) por meio da isoterma de adsorção, bem como os efeitos de sua disposição final em solo cultivado com alface. De acordo com os resultados concluiu-se que a biossorção com posterior reuso do adsorvente na produção de hortaliça mostrou-se uma técnica ambientalmente adequada e de baixo custo, uma vez que a casca de ovo moída apresentou elevada capacidade de remoção do íon cobre ($25,4291 \text{ mg g}^{-1}$) e sua reutilização não proporcionou contaminação do solo e das plantas de alface, estando aptas para o consumo.

Palavras-chave: casca de ovo, adsorção, metal pesado.

USE OF NATURAL BIOSORBENT IN THE REMOVAL OF COPPER AND AFTER REUSE IN AGRICULTURE

ABSTRACT

Several methods for the removal of heavy metals have been used for the treatment of effluents, however, they are often restricted by technical and/or economic unfeasibility, especially when the metals are dissolved in large volumes of water and at relatively high concentrations. This study aimed to study the removal of copper ions present in wastewater by natural biosorbent in with subsequent reuse this biosorbent in cultivated area. For this, eggshells of laying hens was used as adsorbent, determining a copper (II) ion capacity removal by adsorption isotherm as well as the effects of their disposal in soil cultivated with lettuce. According to the results, it was concluded that the biosorption with subsequent adsorbent reuse in the vegetable production showed an environmentally adequate and low cost technique, since the ground eggshell presented high copper ion removal capacity ($25,4291\text{mg g}^{-1}$) and its reuse did not provide contamination of the soil and lettuce plants, being suitable for consumption.

Keywords: eggshell, sorption, heavy metal.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os vários contaminantes do meio ambiente, os metais pesados merecem atenção especial. Além de serem bioacumuladores, não são degradáveis e, ainda que exerçam papéis essenciais em diversos processos metabólicos dos organismos. Quando em excesso, os metais pesados podem se tornar potencialmente citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (SILVA, 2013; NASCIMENTO, 2015; BARROS, 2017).

Os compostos de cobre bivalente ou cobre (II) são muito tóxicos, visto que as valências (I) e (III) estão geralmente na forma complexada ou insolúvel (PINTO et al., 2013). Se por um lado, a exposição oral a níveis elevados pode causar vômito, diarreia, cólica estomacal e náusea (BRYAN; LANGSTON, 1992), por outro, a deficiência de cobre no organismo humano pode ocasionar anemia hipocrômica, formação óssea anormal com fragilidade esquelética e osteoporose (OLIVEIRA, 2011).

Nas plantas, o cobre é considerado um nutriente essencial, presente na constituição de muitas enzimas e proteínas, tendo em vista o desempenho fundamental em processos como fotossíntese, respiração, desintoxicação de radicais superóxido e lignificação. Sua deficiência, pode induzir a redução das atividades enzimáticas, enquanto o excesso pode causar toxidez (CUNHA FILHO, 2013).

A contaminação do solo por metais pesados pode resultar em redução da atividade microbiana, da biodiversidade e da fertilidade, causando perdas de produtividade e danos à saúde de seres humanos e animais (MELO et al., 2011). A disponibilidade de cobre é influenciada pela textura, pH, balanço de nutrientes, teor de matéria orgânica e reações de oxirredução (SANTOS, 2015), sendo que a interação com componentes minerais e orgânicos o tornam pouco móvel no solo (HIRAK, 2016).

Diversos métodos de remoção de metal pesado presente em águas residuárias têm sido estudados, tais como a precipitação, troca iônica, oxidação/redução, eletrodeposição, filtração por membrana/osmose e adsorção. Cada um desses processos apresenta vantagens e desvantagens, sendo o método de adsorção, um dos mais eficientes na remoção de metais pesados (PINTO et al., 2013).

Todavia, os adsorventes mais utilizados na remoção de compostos orgânicos e íons metálicos são de alto custo e/ou de natureza impactante, o que tem forçado o desenvolvimento de pesquisas que busquem a utilização de adsorventes provenientes de materiais biológicos (LUCENA et al, 2012), uma vez que apresentam como vantagens, o baixo custo do material adsorvente e reciclagem de um resíduo natural (LEZCANO et al., 2011). Além da economia

sobre os métodos convencionais, a fácil regeneração do biossorvente torna possível a sua reutilização em ciclos de sorção múltipla (NASCIMENTO et al., 2015).

No processo de adsorção, as espécies de contaminantes presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de interações na superfície do adsorvente. Assim, em sistemas líquido/sólido, a adsorção é o processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida (DUARTE NETO et al., 2014).

Dessa forma, no tratamento de águas residuárias utilizando-se o processo de adsorção ocorre migração dos problemas ambientais, onde os contaminantes são transferidos das águas residuária para o adsorvente. Nesse sentido, considerando-se a elevada toxicidade do cobre e, diante da necessidade de buscar sistemas de tratamento de baixo custo e alta eficiência na sua remoção dos efluentes, bem como possibilitar uma destinação final ambientalmente adequada para os adssorventes, objetivou-se com este trabalho, estudar o tratamento de efluentes ricos em cobre por meio de biossorção e posterior reuso do biossorvente na produção de alfaces.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no Instituto Federal Goiano – Câmpus Urutaí (IF Goiano), em Urutaí-GO, compreendendo uma etapa para determinar a capacidade de remoção (adsorção) do cobre presente em águas residuárias por biossorvente natural e, outra para estudar o efeito da reutilização deste biossorvente na produção de alface.

Utilizou-se como biossorvente natural, cascas de ovos de galinhas poedeiras da raça Plymouth Rock Branca, coletadas em unidades incubadoras na região de Pires do Rio – GO, as quais foram conduzidas ao Laboratório de Pesquisa e Análises Químicas do IF Goiano sendo posteriormente secas ao ar, trituradas e passadas em peneiras de 0,074 mm. Na Tabela 1 estão apresentadas as características das cascas de ovos moídas utilizadas nos ensaios experimentais.

Tabela 1. Características químicas e físicas das cascas de ovos moídas utilizadas nos ensaios experimentais.

Características	Concentração
Umidade (dag kg ⁻¹)	13,53
pH em água	9,02
pH em CaCl ₂	7,22
Condutividade Elétrica (uS cm ⁻¹)	226,80
Nitrogênio (dag kg ⁻¹)	9,17
Sólidos Totais (mg kg ⁻¹)	201,55
Carbono Orgânico (dag kg ⁻¹)	0,69
Matéria Orgânica (dag kg ⁻¹)	1,19

Na condução dos ensaios de adsorção, amostras de 0,5 g das cascas de ovos moídas foram transferidas para erlenmeyers com capacidade volumétrica de 125 mL, aos quais foram adicionadas 20,0 mL de solução, com pH igual 5, contendo cobre (II) em concentrações variando entre 50 a 1000 mg L⁻¹. Posteriormente, estas misturas foram agitadas por 24 horas, centrifugadas a 1258 g (FRC) por 15 minutos e filtradas à vácuo, obtendo-se a solução de equilíbrio. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, sendo os ensaios realizadas em três períodos distintos, entre dezembro de 2017 a março de 2018.

O íon metálico foi determinado por meio de espectrofotometria de absorção atômica em chama após a digestão com ácido nítrico e perclórico, sendo a quantidade de íon adsorvido obtida pela diferença entre a concentração inicial e aquela obtida na solução de equilíbrio, à uma temperatura de 25°C. Para determinação da capacidade máxima de adsorção utilizou-se a equação de Langmuir (Equação 1) (CIOLA, 1981).

$$\theta = \frac{\theta_m * K * C_{eq.}}{(1 + K * C_{eq.})} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

θ = quantidade adsorvida (mg g⁻¹);

θ_m = capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K = coeficiente relacionado à energia de ligação (L mg⁻¹);

C_{eq.} = concentração do íon na solução (mg L⁻¹).

Com o intuito de evitar contaminação ambiental pela disposição inadequada do bioissorvente após filtragens e ciclos de regeneração, bem como promover sua reutilização de forma ambientalmente sustentável, mudas de alface americana (*Lactuca sativa L.*) foram transplantadas para vasos plásticos com capacidade volumétrica de 0,001 m³ e cultivadas com uma mistura de Latossolo Vermelho Amarelo e esterco bovino humificado na proporção de 1:1, na qual foi adicionado bioissorvente após utilização no processo de filtragem.

A dose do bioissorvente foi calculada a partir da relação entre capacidade máxima de adsorção de cobre (II) e a massa da mistura utilizada no preenchimento do vaso de modo a se obter concentrações de cobre iguais aos Valores Orientadores de Prevenção (VP = 60 mg kg⁻¹) e de Intervenção Agrícola (VI = 200 mg kg⁻¹), segundo a resolução CONAMA 420/2009.

O delineamento estatístico foi inteiramente casualizado, com 10 repetições e três tratamentos (Controle, VP e VI), totalizando 30 parcelas experimentais, sendo cada parcela constituída de uma planta por vaso. As plantas foram irrigadas diariamente, repondo-se a demanda evapotranspirométrica por meio de regadores manuais.

Para se verificar o efeito das doses de biossorvente com aporte de cobre na cultura, durante o período experimental foram mensurados a altura e o diâmetro da planta. Ao final foram colhidas todas as plantas para determinação da massa fresca, massa seca e porcentagens de matéria seca, bem como a concentração do metal remanescente no solo e nos órgãos da planta de alface, utilizando o método da espectrofotometria de absorção atômica em chama, (após a digestão com ácido nítrico e perclórico).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 está apresentada a isoterma de adsorção de cobre (II) utilizando como adsorvente a casca de ovo moída. Verifica-se que adsorção do Cobre (II) aumentou com incrementos nas concentrações do íon com os dados experimentais seguindo o modelo de adsorção proposto por Langmuir.

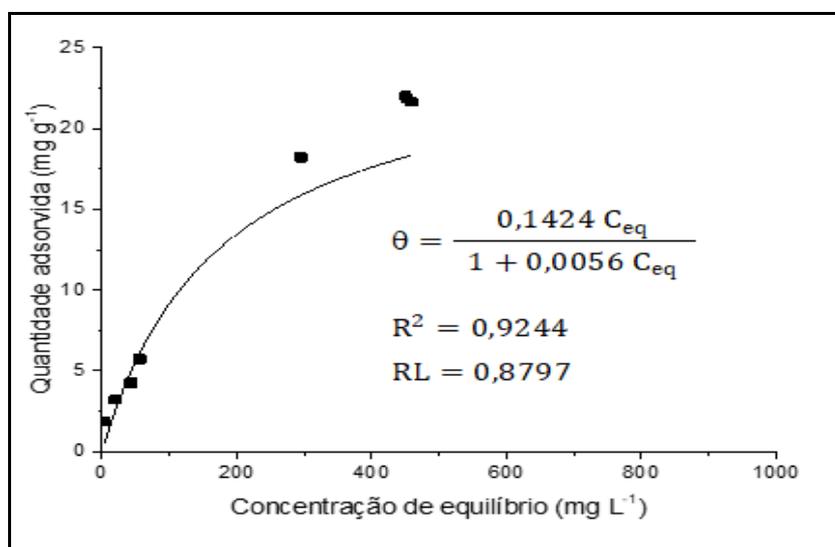


Figura 1. Isoterma de Langmuir, obtidas a partir do ajuste da equação de adsorção aos dados obtidos experimentalmente para valores de cobre (II) na solução de equilíbrio.

A isoterma obtida apresenta leve concavidade para baixo e o parâmetro de equilíbrio (RL) está entre 0 e 1, classificando-a, segundo Mc Cable et al. (2000), como isoterma do tipo favorável. Ainda segundo estes autores, isotermas côncavas são favoráveis ao processo de adsorção, possibilitando extrair quantidades relativamente altas, mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato (cobre II). Também, conforme classificação de Giles (GILES et

al., 1974), a isoterma obtida pertencente ao grupo L e subgrupo 1, refletindo alta afinidade dos cátions metálicos com um sítio específico e, cujo formato da curvatura inicial voltada para baixo ocorre devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos (LIMA, 2013).

No que se refere a quantidade de íons removidos (adsorvidos) pela casca de ovo moída durante o processo de filtragem, verifica-se, conforme Figura 1, que a capacidade máxima de adsorção foi de $25,4291 \text{ mg g}^{-1}$ e o coeficiente relacionado à energia de ligação de foi de $0,0056 \text{ L mg}^{-1}$.

De modo geral, percebe-se que a casca de ovo moída pode ser utilizada para substituir o carvão ativado comercial, bem como outros materiais utilizados para a remoção de cobre, apresentando eficácia superior, mesmo em baixas concentrações, sendo, portanto, uma alternativa econômica em relação ao tratamento convencional. No entanto, o tratamento de águas residuária por meio do processo de filtragem (adsorção) transfere apenas o íon da fase líquida (presente nas águas residuária) para a fase sólida (casca de ovo moída), sendo, portanto, necessário prover sua reutilização de forma ambientalmente sustentável e de modo a atender a Resolução do CONAMA N° 420/2009 que dispõe sobre a qualidade do solo em relação a presença de substâncias químicas.

Na Figura 2 estão apresentados a variação da altura e do diâmetro da copa das plantas de alface submetidas aos tratamentos aportando diferentes doses do adsorvente ao longo do período experimental.

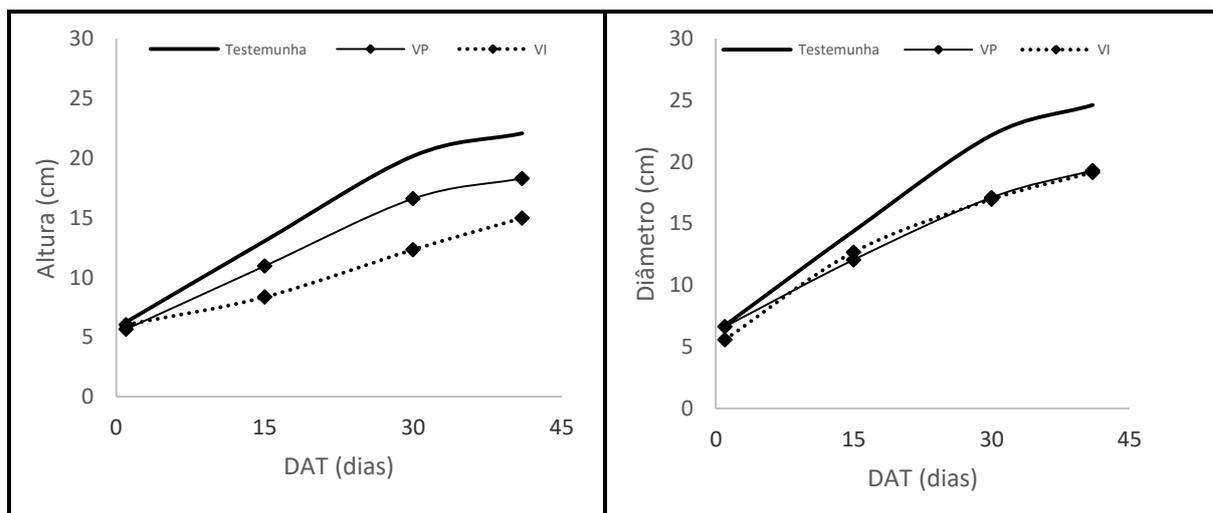


Figura 2. Variação da altura e diâmetro de copa das plantas de alface submetidas ao tratamento testemunha e adição de cobre iguais aos Valores Orientadores de Prevenção (VP). Sendo: DAT = dias após transplântio (dias), VP e VI = aporte de 60 mg L^{-1} e 200 mg L^{-1} de Cobre (II).

Verifica-se que após o transplântio das mudas houve diferença estatisticamente significativa na altura das plantas submetidas aos diversos tratamentos, sendo que incrementos de cobre (II) resultaram em menores alturas de plantas. Já em relação ao

diâmetro da copa, esta diferenciação ocorreu a partir de 15 dias após o transplântio (DAT), apenas entre as plantas submetidas aos tratamentos com aporte de cobre (II) e ao tratamento controle, sendo que a adição do íon às plantas resultou em menores diâmetros de copa.

Esse resultado pode estar relacionado aos sintomas iniciais de fitotoxidez, uma vez plantas em pleno crescimento vegetativo, apresentam maior eficiência de absorção e translocação do metal na planta, ocorrendo à inibição do crescimento devido ao efeito tóxico inicial nas raízes (BOUAZIZI, 2010). De acordo a WHO (1998), o cobre é requerido em pequenas quantidades para o crescimento normal das plantas, variando entre 5 a 20 mg kg⁻¹. Segundo Levesque e Mathur (1983), plantas de alface apresentam sintomas de toxidez quanto o teor de cobre alcança 45 mg kg⁻¹ na planta. Rezende (2005) e Neves (2016) observaram que soluções nutritivas com concentrações de cobre (II) superiores a 0,44 mg L⁻¹ por planta resultaram na redução do crescimento das plantas de alface.

Observa-se também que as plantas submetidas ao tratamento controle apresentaram menores valores de massa seca, embora tenham apresentado maiores alturas e diâmetros de copa ao final do período experimental (Figura 2). Esse fato pode estar relacionado à baixa concentração de cobre disponível para a planta no controle estimular o decréscimo do transporte fotossintético de elétrons, como consequência especialmente dos menores teores da plastocianina, uma proteína contendo cobre que diminui a taxa de fixação de CO₂, de tal modo que o teor de amido e de carboidratos solúveis (especialmente sacarose) é diminuído, e assim causa a redução da produção de matéria seca, entretanto ocorre aumento na altura e diâmetro de copa (KIRKBY; RÖMHELD, 2007).

Neves (2016) avaliando alface e Hiraki (2016) avaliando *Jatropha curcas* L. Também observaram que a produção de matéria seca foi influenciada pelo acréscimo de cobre na solução, onde consideram o fato do metal ser de alta densidade e a possível absorção e acúmulo desse metal nas plântulas incentivar o aumento na massa. Segundo Lopes (2015), a alface (*Lactuca sativa*), em condições de baixos níveis de cobre disponível suas folhas ficam compridas, e o excesso ocasiona distúrbios do metabolismo, resultando em inibição do crescimento ou desenvolvimento anormal.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios das massas úmidas e secas, bem como a porcentagem de matéria seca, em base úmida, dos órgãos das plantas de alface submetidas aos diversos tratamentos. Verifica-se que as plantas submetidas aos tratamentos avaliados não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre a massa úmida e as porcentagens de matéria seca.

Tabela 2. Valores médios de massa úmida (Ma), massa seca (MS) e porcentagens, em base úmida, de matéria seca total (PT), nas folhas (PF), caule (PC) e raiz (PR) das plantas de alface submetidas aos diversos tratamentos, e respectivos testes de médias.

Tratamentos	Ma (g)	MS (g)	PT(%)	PF(%)	PC(%)	PR(%)
Testemunha	48,71 ± 16,68 a	7,94 ± 0,17 b	82 ± 05 a	85 ± 05 a	71 ± 03 a	74 ± 04 a
VP	57,90 ± 6,43 a	10,94 ± 0,99 ab	81 ± 02 a	82 ± 03 a	77 ± 06 a	74 ± 12 a
VI	71,98 ± 8,92 a	14,96 ± 5,05 a	80 ± 05 a	80 ± 05 a	79 ± 03 a	70 ± 05 a

*Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra minúscula nas colunas, não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Ao se proceder a determinação da concentração do cobre no solo e nos órgãos das plantas de alface (Tabela 3), verificou-se que incrementos deste íon ao solo resultaram em maiores concentrações deste tanto no solo, quanto na planta. Apesar disto, as plantas de alface apresentaram-se adequadas para consumo, uma vez que os valores estão abaixo do limite tolerado para concentração do cobre em hortaliças, que é de 10 mg kg⁻¹, conforme Portaria 685/1998 da ANVISA – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária.

Tabela 3. Valores médios da concentração de cobre (mg kg⁻¹) nos órgãos das plantas de alface submetidas aos diferentes tratamentos, remanescente no solo, fator de bioconcentração (BCF) e respectivos testes de médias.

Tratamentos	Planta				Solo	BCF
	Folha	Caule	Raiz	Total		
Testemunha	0,31±0,05 b	1,06±0,03 b	0,15±0,01 a	1,52±0,05 c	4,73 ± 0,21 b	0,32 ± 0,02 a
VP	0,01±0,01c	3,29±0,05 a	0,01±0,01 b	3,31±0,047 b	15,18 ± 3,53 b	0,25 ± 0,10 a
VI	5,70±0,03 a	1,83±0,05 b	0,01±0,01 b	7,53±0,04 a	49,64 ± 13,14 a	0,17 ± 0,05 a

*Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra minúscula na coluna, não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Embora esteja presente na constituição de muitas enzimas e proteínas, o excesso de cobre deve ser evitado. O consumo diário de cobre recomendado é especialmente importante nas mulheres grávidas para permitir um desenvolvimento saudável do feto e, depois, do recém-nascido. No entanto, a dose diária deve estar acima de 12,5 µg kg⁻¹ e nunca superior a 10 mg d⁻¹ (GOMES, 2016). Por isso, a WHO (2004) recomenda, de um modo geral, o consumo através de sua dieta diária de 1,2 mg e, a ANVISA (RDC 269/2005), recomenda ingestão diária de 0,9 mg. Com relação a composição da alface, segundo a portaria N° 685 de 27 de agosto de 1998, o SUS/MS – Ministério da Saúde ANVISA que estabelece os níveis máximos dos contaminantes químicos em alimentos, a quantidade limite de cobre é de 10 mg kg⁻¹ em hortaliças. Sendo necessário o controle, pois o excesso de cobre se acumula no fígado e no cérebro e, a toxicidade do cobre é uma causa fundamental da doença de Wilson (MEBRAHTU et al., 2011).

Ao se comparar os valores de concentração de cobre nos órgãos das plantas de alface submetidas aos diferentes tratamentos com aqueles obtidos em plantas cultivadas no sistema de hidropônico, verifica-se que os valores encontrados neste estudo são inferiores a diversos trabalhos (CARMO JÚNIOR, 2000; TÔRRES, 2003; CORTEZ et al., 2009; GONÇALVES et al., 2016). Da mesma forma, os valores obtidos neste estudo são inferiores àqueles obtidos no cultivo comercial convencional (FERNANDES et al., 2007; SAMPAIO et al., 2009; CUNHA FILHO, 2013; GONÇALVES et al., 2016; ALMEIDA et al., 2017).

Embora tenha sido aportada aos solos doses de cobre (II) em níveis de intervenção que, segundo CONAMA 420/2009, poderia causar riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana, verifica-se, na Tabela 3, que após período experimental, as concentrações remanescentes ficaram próximas daquelas consideradas naturalmente presentes para os solos do estado de São Paulo, conforme CETESB (2014) e de Minas Gerais, conforme FEAM (COPAM, 2011), regiões cujos solos apresentam características semelhantes a analisada. Para o estado de Goiás, ainda não foram definidos valores de referência de substâncias orgânicas naturalmente presente, conforme preconiza a resolução CONAMA 420/2009, não podendo ser feita comparações.

Esse fato, pode estar relacionado à interação do sistema solo-planta, onde a retenção de Cu nas raízes atua como mecanismo de tolerância ao excesso do metal, imobilizando-o na parede celular, assim a planta de alface atua como fitorremediador do solo, extraindo o metal pelas raízes e translocando pelos seus tecidos. Plantas quando expostas à alta concentração de metal pesado apresentam um aumento na produção da ligação metal-proteínas (MACOVEI et al., 2010).

O fator de bioconcentração (BCF) é a razão entre o elemento potencialmente tóxico no vegetal e no solo, sendo utilizado como indicador da quantidade de metal acumulado na planta (SWARTJES et al., 2013). Entretanto, o BCF não é um valor constante, pois pode variar para o mesmo elemento em solos com propriedades químicas diferentes e, de uma planta para outra (BOIM, 2014).

Os valores de BCF obtidos neste estudo estão dentro da faixa naturalmente presente em regiões tropicais conforme estudos realizados por Boim (2014), que compilou valores da concentração crítica de elementos potencialmente tóxicos em várias regiões do mundo. Também, estão de acordo com os valores considerados como adequados utilizados nas planilhas de avaliação de risco elaboradas pela CETESB (2014); CSOIL 2000 (BRAND et al., 2007).

Xu et al. (2013) avaliaram amostras de alface cultivadas em áreas urbanas, situadas próximo a uma mineradora na China, com teores de Cu no solo de 107 mg kg^{-1} , e encontraram valores médios do FT de 0,25. Pinto (2016) estudando o fator de bioconcentração de cobre em alface cultivados em dois tipos de solos com concentrações de cobre variando entre 70 a 85 mg kg^{-1} , encontrando valores semelhantes aos obtidos no presente trabalho.

Pinto (2013) estudando fatores de bioconcentração e disponibilidade de metais em culturas, verificou que as plantas de alface extraíram pequena quantidade de cobre do solo, acumulando menos de 4% do total aplicado. Segundo este autor, quanto maior a concentração do elemento potencialmente tóxico no solo menor é o acúmulo deste no vegetal; logo o BCF será menor.

De acordo com Murray et. al (2009), algumas espécies de vegetais podem regular a biodisponibilidade do elemento potencialmente tóxico no solo e reduzir a biodisponibilidade do elemento na zona da raiz, o que conseqüentemente diminui a relação solo-planta (DE VRIES et al. 2007).

4. CONCLUSÕES

A casca de ovo moída mostrou-se eficiente na remoção de cobre (II) presente nas águas residuárias, podendo substituir o carvão ativado. Embora as plantas de alface cultivadas com elevadas concentrações de cobre (II) no solo tenham apresentado menores alturas e diâmetros de copa em relação às plantas submetidas ao tratamento controle, não foram verificadas diferenças estatísticas significativas em relação ao peso fresco e a porcentagem de matéria seca. Assim o reuso de águas residuárias ricas em cobre (II) submetidas ao processo de filtragem com biossorvente natural e posterior reutilização deste biossorvente na produção de hortaliça mostrou-se como uma técnica ambientalmente adequada, produzindo plantas dentro dos padrões de qualidade.

5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. A.; VIROLI, S. L. M.; SILVA, F. P.; SOARES, G.B.; Teor De Metais Em Alface (*Lactuca sativa* L.) Cultivadas Em Sistema Convencional Em Paraíso Do Tocantins. **Anais da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA** - ABQ, 2017.

AMORIM, F. A. C. Estudo de remoção de Cu (II) em meio aquoso utilizando carvão preparado a partir de casca do licuri (*Syagrus coronata*). **Revista virtual de Química**. vol. 9, n. 5. 2017.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 1998.

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. Universidade Federal do Tocantins, Tocantins.

BOIM, A. G. F. **Derivação de valores críticos de elementos potencialmente tóxicos em solos e avaliação de risco ao ambiente e à saúde.** Piracicaba – SP. ESALQ/USP: 86p. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

BOUAZIZI, H.; JOULI, H.; GEITMANN, A.; EL FERJANI, E. **Copper toxicity in expanding leaves of *Phaseolus vulgaris* L.: antioxidant enzyme response and nutrient element uptake.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 73, n. 6, p. 1304-1308. 2010.

BRAND, E. et al. **CSOIL 2000: an exposure model for human risk assessment of soil contamination – a model description.** the netherlands, Bilthoven: RIVM, 2007. 90p. (RIVM Report 711701 054).

BRYAN, G.W.; LANGSTON, W.J. 1992. **Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review.** Environmental Pollution, 76: 89-131.

CARMO JUNIOR, R. R. C. **Produção de alface (*Lactuca sativa* L.) em cultivo hidropônico utilizando atmosfera modificada no interior de casa de vegetação.** 2000. p.96. Dissertação (Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campinas. Campinas SP. 2000.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** Editora da USP, 1ª ed., São Paulo, 1981.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. CETESB. **Decisão de Diretoria no 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.** Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005; em substituição aos Valores Orientadores de 2001; e dá outras providências. São Paulo, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo de 03 de dezembro de 2005, retificada em 13 de Dezembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 25 maio. 2018.

_____. **Planilhas para avaliação de risco em áreas contaminadas sob investigação.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avalia%E7%E3o-de-risco/8-planilhas>>. Acesso em 25 maio. 2018.

_____. **Decisão de Diretoria no 256-2016-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005;** em substituição aos Valores Orientadores de 2001; e dá outras providências. São Paulo, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo de 03 de dezembro de 2005, retificada em 13 de Dezembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 25 maio. 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBEINTE. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à**

presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em 25 maio. 2018.

CORTEZ, E. P.; ARAÚJO, J. A. C. de; BELLINGIERI, P. A.; DALRI, A. B. Qualidade química da água residual da criação de peixes para cultivo de alface em hidroponia. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.13, n.4, p. 494-498. Campina Grande-PB, UAEA/UFPG. 2009.

CUNHA FILHO, F. F. **Metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas produtoras de olerícolas na zona da mata de Pernambuco.** Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares Mestre em Ciências. Recife -Pe. 2013. 78p.

DE VRIES W., RÖMKENS P.F.A.M., SCHÜTZE G. (2007). Critical Soil Concentrations of Cadmium, Lead, and Mercury in View of Health Effects on Humans and Animals. In: **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol 191. Springer, New York, NY.

DUARTE NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. **Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas:** uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1 (2014) 51–59.

FERNANDES, R. B, A., LUZ, W. V., FONTES, M. P. F., FONTES, L. E. F. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. vol.11. n 1. Campina Grande. 2007.

GILES, CH, SMITH D, HUITSON A. **A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm.** I. Theoretical. *Journal Colloid and Interface Science*, 47: 755-765, 1974.

GOMES. C. S. M. **Cobre: fisiologia e fisiopatologia.** Almada – PT. SCSEM: 106p. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Instituto Superior de Ciências da Saúde Ega Moniz, Almada.

GONÇALVES, T.O. **Teor de metais em alface (*Lactuca sativa* L.) do tipo crespa e americana cultivadas em sistema hidropônico e convencional.** In: XXV Congresso Brasileiro De Ciência E Tecnologia De Alimentos, XXV, 2016, Gramado – RS. Anais. Gramado, 2016.

HIRAKI, S. S. **Tolerância e potencial fitorremediador de *Jatropha curcas* L. aos metais níquel e cobre.** 2016. 83p. TESE (Doutorado em Ciências Botânicas) – Instituto de Biociências De Botucatu, UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, BOTUCATU.

ISECKE, B. G. **Adsorção de íons cobre Cu^{2+} superfície de casca de coco de dendê.** 2012. Monografia (Química Industrial) - Universidade Estadual de Goiás. Anápolis. 2012.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade. **Encarte técnico Informações Agronômicas**. Piracicaba, n. 118, p. 1-24, Jun. 2007.

LEVESQUE, M. P.; MATHUR, S. P. **The effects of using copper for mitigating Histosol subsidence on:** 1. The yield and nutrition of oats and lettuce grown on Histosols, mineral sublayers, and their mixtures. *Soil Science*, v. 135, n. 2, p. 88-100, 1983.

LEZCANO, J. M. et al. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from a eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2666-2674, jul. 2011.

LIMA, L. C. C. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. Dissertação (Mestrado em Química). Brasília-DF: Instituto de Química - UNB 2013. 80p.

LOPES, A. M. O., **Liberção controlada de complexo de cobre (II) com EDTA de matrizes de quitosana e de ágar**. Universidade Federal de Viçosa. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Viçosa - MG. 2015.

LOPES, R. P. F. **Remoção de cobre em efluente sintético por adsorção**. 2016. p.48. Monografia (Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal. 2016.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. **Cinética de adsorção de cobre (II) utilizando bioadsorventes Adsorption kinetics of copper (II) using bioadsorbents**. SCIENTIA PLENA VOL. 8, NUM. 9 2012.

MACOVEI, A., VENTURA, L., DONA, M., FAE, M., BALESTRAZZI, A., CARBONERA, D. **Effect of heavy metal treatments on metallothionein expression. Profiles in white poplar (*Populus alba L.*) cell suspension cultures**. *Analele Universitatii din Oradea-Fascicula Biologie*, Tom. XVII, 2, 274-279, 2010.

MARTINS, W. A. M.; OLIVEIRA, A. M. B. M.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.10, n.1, 2015.

MCCABE, W. L, SMITH, J.C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 816-817, 2000.

MEBRAHTU, GEBREKIDAN; ZERABRUK, SAMUEL. Concentration and health implication of heavy metals in drinking water from urban areas of Tigray region, northern Ethiopia. **Momona Ethiopian Journal of Science**, v. 3, n. 1, p. 105–121, 2011.

MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; SWARTJES, F.A. **Derivation of Critical Soil Cadmium Concentrations for the State of São Paulo, Brazil, Based on Human Health Risks**. *Human and Ecological Risk Assessment*, Philadelphia, v. 17, n. 5, p. 1124–1141, 2011.

MURRAY, H.; THOMPSON, K.; MACFIE, S.M. **Site- and species-specific patterns of metal bioavailability in edible plants**. *Botany-Botanique*, Ottawa, v. 87, n. 7, p. 702–711, 2009.

NASCIMENTO, J. M. **Estudo da remoção do íon cobre por meio de biossorção usando biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*)**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2015.

NEVES, M. G. **Silício e cobre na produção de alface em cultivo sem solo**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) Santa Maria-RS. 52p. 2016.

OLIVEIRA, S. A.; MAHLER, C. F. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. Dissertação de (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil p. 42-45, 2011.

PEREIRA, J. E. S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium Occidentale L.*) E da carnaúba (*Copernicia Prunifera*)**. NATAL – RN. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. Dissertação (Mestrado em ENGENHARIA QUÍMICA). 87p. 2017.

PINTO, F. A. **Fator de bioconcentração e disponibilidade do bário, cádmio, cobre, níquel e zinco em solos e culturas de interesse agrônomo**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo/ Escola Superior Luiz de Queiros, SP. 2016, 132p.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa L. f.*) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II)**. Acta Amazônica, vol 4, n. 4. 2013.

RESENDE, G. M. DE; YURI, J. E.; MOTA, J. H.; JUNIOR, J. C. R.; SOUZA, R. J. DE; CARVALHO, J. G. **Resposta da alface americana (*Lactuca sativa L.*) a doses e épocas de aplicação de cobre**. Horticultura Brasileira. 29:1209-1214. 2005.

ROCHA, W. D. da., LUZ, J. A. M. da., LENA, J. C., ROMERO, O. B. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadamia e de semente de goiaba. Revista **Escola de Minas**. vol.59. n 4. Ouro Preto. 2006.

SALVADOR, G. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. Relatório parcial de Estágio Supervisionado (QMC 5512) - Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Florianópolis. 2009.

SAMPAIO, R. A., SILVA, L. G., CÂNDIDO, A. C., FERNANDES, L. A., DENILSON, O. G. Caracterização qualitativa e quantitativa de metais pesados em alface adubado com compost de lixo urbano. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. vol. 13, p. 948-954, 2009. Campina Grande. 2009.

SANTOS, L. G. Micronutriente Cobre. In: PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SAMPAIO, E. V. S. **Micronutrientes no sistema solo planta**. Saarbrücken: Novas Edições Acadêmicas, 2015. Cap. 7. p. 16-24.

SILVA, L. B. S. (2013). **Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos**. Programa de Pós-Graduação em Química (Mestrado em Química) UFBA 110p.

SWARTJES, F.A; VERSLUIJS, K.W.; OTTE, P.F. **A tiered approach for the human health risk assessment for consumption of vegetables from with cadmium-contaminated land in urban areas.** Environmental Research, San Diego, v. 126, p. 223–231, 2013.

TÔRRES, A. N. L. **Crêterios para manuten o da soluço nutritive no cultivo hidropônico de alface.** 2003. p. 109. Tese (Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2003.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 200 - Copper.** Geneva, 1998.

_____. **Guidelines for drinking-water quality: recommendations.** Vol. 1. World Health Organization, 2004.

XU, D.; ZHOU, P.; ZHAN, J.; GAO, Y.; DOU, C.; SUN, Q. **Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China.** Ecotoxicology and Environmental Safety, San Diego, v. 90, p. 103-111, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.12.018>

