



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VANESSA KAROLYNE PEDROSA DA SILVA

**ESTUDO DE MÉTODOS ADSORTIVOS UTILIZANDO BIOSSORVENTES NA
REMOÇÃO DE METAIS METAIS PESADOS (Pb, Cd, Ni) DE EFLUENTES
CONTAMINADOS**

Recife

2023

VANESSA KAROLYNE PEDROSA DA SILVA

**ESTUDO DE MÉTODOS ADSORTIVOS UTILIZANDO BIOSSORVENTES NA
REMOÇÃO DE METAIS METAIS PESADOS (Pb, Cd, Ni) DE EFLUENTES
CONTAMINADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador (a): Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Recife
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Silva, Vanessa Karolyne Pedrosa da.

Estudo de métodos adsortivos utilizando bioassorventes na remoção de metais pesados (Pb, Cd e Ni) de efluentes contaminados / Vanessa Karolyne Pedrosa da Silva. - Recife, 2023.

83 : il., tab.

Orientador(a): Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2023.

1. Adsorção . 2. Bioassorção. 3. Efluente. 4. Metais pesados. 5. Remoção. I. Cavalcanti, Jorge Vinícius Fernandes Lima. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

VANESSA KAROLYNE PEDROSA DA SILVA

**ESTUDO DE MÉTODOS ADSORTIVOS UTILIZANDO BIOMASSA NA REMOÇÃO
DE METAIS PESADOS (Pb, Cd e Ni) DE EFLUENTES CONTAMINADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 05/05/2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente

 JORGE VINICIUS FERNANDES LIMA CAVALCANTI
Data: 12/05/2023 14:32:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente

 FERNANDA ARAUJO HONORATO
Data: 12/05/2023 11:40:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fernanda Araújo Honorato (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente

 JOAO HENRIQUE FERNANDES DA SILVA
Data: 12/05/2023 15:30:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MSc. João Henrique Fernandes da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho a minha mãe, aos meus irmãos, e
aos meus amigos de jornada.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, pelo amor e apoio condicional, por se doar inteiramente pelo o bem da nossa família, por me ensinar que a educação é o caminho para a realização dos meus sonhos.

Aos meus irmãos, pelo amor e apoio incondicional, por serem meu porto seguro e meus melhores amigos, por serem compreensão sem julgamentos.

Aos meus amigos da universidade, por todo apoio e ajuda, sem os quais eu não conseguiria finalizar esta jornada.

Ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural da UFPE, onde eu pude me apaixonar pela pesquisa e mais uma vez por meu curso.

A Fundação Oswaldo Cruz, onde me foram apresentadas pessoas tão maravilhosas, com quem tanto aprendi durante minha Iniciação Científica.

A Universidade Federal de Pernambuco, por ser minha segunda casa e oferecer tantas experiências durante esta jornada.

“me levanto
sobre o sacrifício
de um milhão de mulheres que vieram antes
e penso
o que é que eu faço
para tornar essa montanha mais alta
para que as mulheres que vierem depois de mim
possam ver além

- legado”

Rupi Kaur

RESUMO

Dentre os contaminantes que podem ser encontrados nos efluentes industriais descartados incorretamente, existe uma preocupação especial em relação aos metais pesados, devido aos danos que podem causar mesmo em pequenas concentrações, além de não serem naturalmente degradados e poderem se acumular na cadeia alimentar. Para os métodos de remoção existentes comumente empregados, tais como processos de separação por membrana e precipitação química, é possível relatar desvantagens, como alto custo e alto consumo energético, geração de resíduos com difícil tratamento, uso de químicos desfavoráveis ao bem estar ambiental, além de lentidão do processo. Assim, é motivada a busca de um método eficiente, barato e de simples operação, sendo este o caso da bioadsorção. Neste método, são usados biomateriais como resíduos agrícolas, subprodutos industriais e adsorventes microbianos, o que faz deste um método amigável sob ponto de vista ambiental. Pensando nisto, este trabalho foi elaborado com a função de verificar a eficiência de bioadsorventes que utilizam diferentes tipos de biomaterial em seu processo, na remoção de metais pesados, especificamente do chumbo (Pb), cádmio (Cd) e níquel (Ni). Assim, foram analisados parâmetros que, segundo a literatura, influenciam o processo, tais como pH, temperatura, concentração do bioadsorvente, concentração inicial do adsorvato, tempo de contato e velocidade de agitação. Para os estudos analisados, foi verificada melhor eficiência de remoção entre os diversos tipos de bioadsorventes a partir da análise das capacidades máxima adsorptivas, destacando-se o compósito de quitosana e biocarvão enxertado com poli(ácido acrílico), casca de batata queimada e casca de limão na remoção do Pb, Cd e Ni, respectivamente. Foi possível concluir que os parâmetros de maior influência no processo são o pH, tempo de contato e concentração inicial do metal. É sugerido, para estudos posteriores, a realização de experimentação em escalas industriais com efluentes contaminados com mais de um tipo de íon metálico.

Palavras-chave: adsorção; bioassorção; efluente; metais pesados; remoção.

ABSTRACT

Among the contaminants that can be found in incorrectly discarded industrial effluents, there is a special concern in relation to heavy metals, due to the damage they can cause even in small concentrations, in addition to the fact that they are not naturally degraded and can accumulate in the food chain. For the existing removal methods commonly used, such as membrane separation processes and chemical precipitation, it is possible to report disadvantages, such as high cost and high energy consumption, generation of waste that is difficult to treat, use of chemicals that are unfavorable to the environmental well-being, in addition to the slowness of the process. Thus, the search for an efficient, cheap and simple-to-use method is motivated, which is the case of bioadsorption. In this method, biomaterials such as agricultural waste, industrial by-products and microbial adsorbents are used, which makes this method friendly from an environmental point of view. With this in mind, this work was designed to verify the efficiency of biosorbents that use different types of biomaterial in their process, in the removal of heavy metals, specifically lead (Pb), cadmium (Cd) and nickel (Ni). Thus, parameters that, according to the literature, influence the process were analyzed, such as pH, temperature, bioadsorbent concentration, initial adsorbate concentration, contact time and agitation speed. For the analyzed studies, a better removal efficiency was verified between the different types of biosorbents from the analysis of the maximum adsorptive capacities, highlighting the composite of chitosan and biochar grafted with poly(acrylic acid), burnt potato peel and lemon in the removal of Pb, Cd and Ni, respectively. It was possible to conclude that the parameters with the greatest influence on the process are pH, contact time and initial metal concentration. It is suggested, for further studies, to carry out experimentation on industrial scales with effluents contaminated with more than one type of metallic ion.

Keywords: adsorption; biosorption; effluent; heavy metals; treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Fontes diversas de poluição por chumbo no meio ambiente.....	28
Figura 2 –	Consumo do Níquel em 2014.....	32
Figura 3 –	Classificação dos métodos de filtração por membrana.....	34
Figura 4 –	Processo esquemático da combinação de membranas UF (azul) e NF (laranja).....	36
Figura 5 –	Adesão de componentes tóxicos via adsorção.....	40
Figura 6 –	Princípios básicos de adsorção.....	41
Figura 7 –	Possíveis formas de isotermas de adsorção.....	46
Figura 8 –	Esquematização do funcionamento do processo de bioadsorção e dessorção.....	52
Figura 9 –	Adsorventes de baixo custo.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluentes previstos pela resolução nº 430/2011 da CONAMA.....	23
Tabela 2 – Remoção de metais pesados por tecnologias de filtração por membrana.....	37
Tabela 3 – Análise da eficiência de remoção de metais pesados pelo método precipitação por via química.....	38
Tabela 4 – Considerações acerca principais fatores que influenciam o processo de adsorção.....	53
Tabela 5 – Condições experimentais e resultados obtidos em estudos experimentais de bioadsorção de efluentes contaminados com Pb....	56
Tabela 6 – Condições experimentais e resultados obtidos em estudos experimentais de bioadsorção de efluentes contaminados com Cd....	59
Tabela 7 – Condições experimentais e resultados obtidos em estudos experimentais de bioadsorção de efluentes contaminados com Ni.....	62
Tabela 8 – Melhores métodos de remoção por bioassorção encontrados para cada um dos metais estudados.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPHEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal
ASTDR	Agency for Toxic Substances and Disease Research
BDTD	Biblioteca Nacional Brasileira de Teses e Dissertações
BPP	Brunt Potato Peel
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRU	Commodities Research Unit
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EUA	Estados Unidos da América
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry
MBR	Biorreatore de membrana
MEUF	Ultrafiltração Aprimorada por Micélio
<i>n</i>	Constante relacionada a heterogeneidade da superfície
NIOSH	National Institute for Occupation Safety and Health
NTP	National Toxicology Program
ONU	Organização das Nações Unidas
PANAM	Poli(amidoamina)
PEUF	Ultrafiltração Aprimorada por Polímero
PP	Polipropileno
PSM	Processos de Separação por Membranas
PSU	Polissulfona
PVA	Polivinilamina
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
R ²	Coeficiente de determinação
RO	Osmose Reversa
TMBC	Biocarvão modificado com aminotioureia
UF	Ultrafiltração
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	20
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
2.1	ÁGUA: IMPORTÂNCIA DO RECURSO E CONTEXTO ATUAL.....	21
2.2	METAIS PESADOS.....	24
2.2.1	Definição.....	25
2.2.2	Malefícios associados à contaminação por metais pesados.....	26
2.2.3	Chumbo.....	27
2.2.4	Cádmio.....	29
2.2.5	Níquel.....	31
2.3	MÉTODOS COMUMENTE EMPREGADOS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTAMINADOS.....	33
2.3.1	Processos de Separação Por Membranas (PSM).....	33
2.3.2	Precipitação Química.....	37
2.4	ADSORÇÃO.....	39
2.4.1	Fissorção e Quimisorção.....	41
2.4.2	Fatores que influenciam a adsorção.....	42
2.4.3	Estudo da Cinética.....	43
2.4.3.1	<i>Modelo de pseudoprimeira ordem.....</i>	43
2.4.3.2	<i>Modelo de pseudosegunda ordem.....</i>	44
2.4.4	Estudo do Equilíbrio.....	45
2.4.4.1	<i>Modelo de Langmuir.....</i>	46
2.4.4.2	<i>Modelo de Freundlich.....</i>	47
2.4.5	Vantagens e Desvantagens associadas à operação.....	48
3.	METODOLOGIA.....	50
4.	BIOADSORÇÃO.....	51
4.1	ESTUDO DE REMOÇÃO DO CHUMBO.....	56
4.2	ESTUDO DE REMOÇÃO DO CÁDMIO.....	59
4.3	ESTUDO DE REMOÇÃO DO NÍQUEL.....	62
4.4	ANÁLISE DE TRABALHOS EXPOSTOS.....	65

5.	CONCLUSÃO.....	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A partir da segunda metade do século passado a humanidade pôde acompanhar as consequências de um sistema remanescente da Revolução Industrial que, por visar apenas a produtividade com foco no crescimento econômico, não zelou pela qualidade do ambiente e a consequente saúde da população (POTT e ESTRELA, 2017).

O desenvolvimento tecnológico em muitos setores, como agricultura, indústria, comércio, transporte e saúde, tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. Entretanto, os avanços tecnológicos industriais e o crescimento urbano desenfreado têm contribuído de forma exagerada para a poluição da água e do solo, principalmente em razão do descarte inadequado de águas residuais contendo substâncias como metais pesados, compostos orgânicos não biodegradáveis, corantes, detergentes, entre outros (FRANCO, SARRIA & VICTORIA, 2015; HUANG et al., 2017).

Contaminações de rios, poluição do ar, vazamento de produtos químicos nocivos e a perda de milhares de vidas foram o estopim para que, partindo da população e passando pela comunidade científica, governantes de todo o mundo passassem a discutir e buscar formas de remediação ou prevenção para que tamanhas catástrofes não se repetissem (POTT e ESTRELA, 2017), bem como a preservação de tais recursos, visto que são provenientes de uma fonte finita.

O desenvolvimento não planejado resulta em uma contínua degradação dos recursos hídricos, seja por consequência do lançamento inadequado e indiscriminado de poluentes, efluentes domésticos e industriais, ou de agrotóxicos utilizados em demasia na agricultura brasileira. Presume-se que no Brasil cerca de 70% dos corpos hídricos – rios, lagos e lagoas apresentam comprometimento da sua qualidade, em função de despejos ilegais de contaminantes (MARIANI, 2017). Além dos rios e lagos, os lençóis freáticos vêm sendo contaminados por meio de infiltrações, fossas sépticas, sumidouros ou reservatórios de águas residuais industriais, ocasionando a contaminação de pessoas e animais que usam a água subterrânea (VALENZUELA, 2008).

Dentre os contaminantes que podem ser encontrados nos efluentes industriais descartados incorretamente, existe uma preocupação especial em relação aos metais pesados, devido aos danos que podem causar mesmo em pequenas concentrações.

Eles ocorrem naturalmente em sistemas aquáticos, devido a fenômenos de intemperismo de rochas e lixiviação. Entretanto, atividades antrópicas caracterizam as principais fontes de contaminação por metais tóxicos, podendo-se destacar a mineração, fabricação de bijuterias, tintas e pigmentos, processamento de couro (curtume), galvanoplastia, produção de baterias, entre outros (HE et al., 2009).

Os compostos metálicos são resistentes à decomposição e, assim, se acumulam nas cadeias alimentares, mantendo suas características tóxicas, podendo causar desequilíbrio aquático e contaminar o solo, gerando assim modificações bruscas nos ecossistemas, além de prejudicar a saúde da população (CANTUARIA et al., 2015).

Os metais não essenciais, como o chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chamados de metais pesados, e o semi-metal arsênio (As), são altamente tóxicos, mesmo em concentrações relativamente baixas (TCHOUNWOU et. al., 2012). Eles podem frequentemente reagir com sistemas biológicos perdendo um ou mais elétrons e formando cátions metálicos que têm afinidade com os sítios nucleofílicos de macromoléculas vitais. Vários efeitos tóxicos agudos e crônicos de metais pesados afetam diferentes órgãos do corpo. Disfunção gastrointestinal e renal, distúrbios do sistema nervoso, lesões cutâneas, danos vasculares, disfunção do sistema imunológico, defeitos congênitos e câncer são exemplos de complicações dos efeitos tóxicos de metais pesados. A exposição simultânea a dois ou mais metais pode ter efeitos cumulativos (AZEVEDO et al., 2012; COBBINA et al., 2015; COSTA, 2019; GAZWI et al., 2020).

Visando diminuir os danos causados pela contaminação de efluentes por metais pesados, a busca por métodos de tratamentos eficazes para remoção desses poluentes tem sido relevante. Algumas técnicas já são utilizadas no tratamento de águas contaminadas como a precipitação química, a troca iônica e a osmose reversa, todos com custos elevados e, em consequência disso, muitas vezes não são viáveis no ambiente industrial. Além disso, essas técnicas geralmente produzem rejeitos que não são biodegradáveis e que precisam de uma destinação e/ou tratamento adequado (GHASEMZADEH et al., 2014).

No entanto, a necessidade de tratamento viável economicamente e eficaz na remoção de tais poluentes torna necessária a busca por um método que atenda essas necessidades. Desta forma, o processo de adsorção é uma forma adequada para remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos de águas residuais, pois apresenta

diversas vantagens como: baixo custo, disponibilidade de materiais, facilidade de operação, eficiência e eficácia em relação às outras técnicas (UDDIN, 2017).

1.1 OBJETIVOS

O trabalho em questão visa a compreensão da capacidade adsorptiva de bioadsorventes na adsorção de metais pesados a partir de uma revisão bibliográfica aprofundada, utilizando como base dados reais de pesquisas experimentais já publicadas em artigos, trabalhos acadêmicos, periódicos, entre outras fontes.

Tendo em vista as problemáticas relacionadas ao descarte indevido e a contaminação por metais pesados, este trabalho tem como objetivo geral o estudo de métodos adsorptivos utilizando biomassa no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados.

Destacam-se como objetivos específicos o estudo da eficiência de bioadsorventes atuando em meios contaminados com metais pesados, especificamente Chumbo, Cádmio e Níquel para este estudo, a diferentes concentrações e atuando em diferentes condições físico-químicas, tais como variações de pH e temperatura. Desta forma, é possível compreender o efeito da capacidade máxima adsorptiva dos bioadsorventes em diferentes condições de atuação para cada um dos metais estudados.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Aqui serão abordados alguns tópicos necessários para a compreensão da importância desse trabalho, tais como a importância da água para a humanidade e os malefícios decorrentes da poluição da mesma, o que são metais pesados e o perigo associado ao seu descarte indevido, quais são os métodos comumente empregados na remoção de metais pesados de efluentes, e uma abordagem sobre o método de adsorção, seus benefícios e as vantagens do uso de bioadsorventes.

2.1 ÁGUA: IMPORTÂNCIA DO RECURSO E CONTEXTO ATUAL

A sociedade depende da biodiversidade – a variedade e complexidade da vida na Terra – para fornecer alimentos e remédios. A existência e a atividade humana na Terra são tributárias da disponibilidade de água para assegurar funções vitais de produtividade, como agricultura, indústria, energia, transporte e biodiversidade ambiental. A água é de fato essencial para a vida (EUA, 2019).

A água é fundamental para o desenvolvimento socioeconómico, para a produção de energia e alimentos, para a construção de ecossistemas saudáveis e para a sobrevivência da espécie humana. A água é também essencial para fazer frente às alterações climáticas, servindo como elo crucial entre a sociedade e o meio ambiente (ONU, 2019).

O planeta Terra possui 3/4 da superfície coberta por água, destes, 97,5% são salgadas e apenas 2,5% doce. No entanto, do percentual total da água doce existente, a maior parte encontra-se sob a forma de gelo nas calotas polares e geleiras, parte é gasosa e parte é líquida - representada pelas fontes subterrâneas e superficiais. Já os rios e lagos, que são as principais formas de abastecimento, correspondem a aproximadamente 0,3% desse percentual. (SEZERINO e BENTO, 2005, p. 2).

O território brasileiro contém cerca de 12% de toda a água doce do planeta. Ao todo, são 200 mil microbacias espalhadas em 12 regiões hidrográficas, como as bacias do São Francisco, do Paraná e a Amazônica (a mais extensa do mundo e 60% dela localizada no Brasil). É um enorme potencial hídrico, capaz de prover um volume de água por pessoa 19 vezes superior ao mínimo estabelecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) – de 1.700 m³/s por habitante por ano.

Apesar da abundância, os recursos hídricos brasileiros não são inesgotáveis. O acesso à água não é igual para todos. As características geográficas de cada região e as mudanças de vazão dos rios, que ocorrem devido às variações climáticas ao longo do ano, afetam a distribuição (MARIANI, 2017).

Além de problemas relacionados à distribuição do recurso, a poluição do mesmo também tem afetado o seu consumo. A água, quando não potável, é um veículo de transmissão de agentes patológicos e pode ser também fonte de contaminação por produtos químicos (GROTT et al., 2016).

Aproximadamente 82% da população mundial não tem acesso à água potável de qualidade e isso gera anualmente mais de cinco milhões de mortes de pessoas que adquiririam doenças relacionadas à água. No mundo, 88% das mortes por diarreia estão associadas a doenças de transmissão hídrica (FERREIRA JUNIOR, 2017).

Essa realidade no Brasil, também é alarmante. No país, em 2004, morriam cerca de 29 pessoas/dia decorrente de doenças causadas pela má qualidade da água consumida e também devido ao não tratamento de esgotos. Ademais, avaliava-se que cerca de 70% dos leitos dos hospitais eram ocupados por pessoas que contraíram doenças transmitidas pela água (FERREIRA JUNIOR, 2017).

As atividades industriais são responsáveis por grande parte dos impactos ambientais causados pela sociedade, tendo destaque na geração de efluentes líquidos industriais (ABIHPEC, 2012).

Meios aquáticos são o destino final dos efluentes industriais e do esgoto doméstico, e estão seriamente contaminados com metais pesados e matéria orgânica, dizimando, com isso, muitos tipos de vida aquática e também gerando um ambiente propício a outras espécies aquáticas não desejáveis (VALENZUELA, 2008).

Com o objetivo de promover a disponibilidade da água e a utilização racional e integrada dos recursos hídricos para a atual e futuras gerações, em meados de 1997 criou-se no Brasil, a Lei de nº 9.433, conhecida como a Lei das Águas (BRASIL, 1997), reformulada em 2007, e visa a garantia do acesso à água potável.

Sobre o lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos, a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA (BRASIL, 2011). Segundo a Resolução 430, é possível verificar no Capítulo II uma série de exigências sobre os padrões de qualidade, relacionados a pH, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio,

concentração máxima de parâmetros inorgânicos, tais como chumbo, cádmio e níquel, metais abordados nesse trabalho, além de uma série de outras exigências. Na tabela abaixo, é possível conferir a concentração máxima permitida das substâncias controladas por esta resolução:

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluentes previstos pela resolução nº 430/2011 da CONAMA.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr+6
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr+3
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C6H5OH
Tetracloreto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroeteno	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

Fonte: BRASIL, 2011.

A criação de legislações relacionadas à poluição ambiental se faz necessária para evitar no futuro um histórico de crimes ambientais que afetaram significativamente o meio ambiente e a sociedade como um todo. No Brasil, pode-se citar, por exemplo: o despejo no ar de toneladas de gases tóxicos ocorrido em 1980 no polo petroquímico de Cubatão (SP), batizado como "Vale da Morte", gerando uma névoa venenosa que afetava o sistema respiratório e gerava bebês com deformidades físicas, além de contaminar a água e o solo da região com chuvas ácidas e deslizamentos; o acidente com um navio petroleiro ocorrido em 2000 na Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro (RJ), resultando no derramamento de mais de um milhão de litros de óleo in natura, levando à morte da fauna local e poluição da água e do solo em vários municípios (GONÇALVES, 2017); e o rompimento de barragem ocorrido em 2019 em Brumadinho (MG), causando centenas de mortes de animais e pessoas, e despejando 13 milhões de m³ de rejeitos úmidos produzidos pela extração de minério de ferro diretamente no leito do ribeirão Ferro- Carvão (NEVES-SILVA e HELLER, 2020). Logo, se faz necessária rigidez quanto à fiscalização de potenciais poluidores.

No caso de não cumprimento das exigências contidas na resolução citada, os crimes contra o Meio Ambiente são puníveis pela Lei 9.065/98 (BRASIL, 1998). Segundo o Art. 54 desta lei, causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora é punível com reclusão de um a quatro anos, e multa (BRASIL, 1998). A lei prevê ainda outras penas, tais como prestação de serviços à comunidade, suspensão parcial ou total de atividades, reclusão ou retenção dos responsáveis e multas, a depender da gravidade do crime cometido.

2.2 METAIS PESADOS

Nos subtópicos abaixo será possível compreender o significado deste termo, quais os malefícios associados à contaminação de metais pesados, tanto para o meio ambiente quanto para os seres vivos, quais as características específicas dos metais estudados neste trabalho, sendo eles Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Níquel (Ni).

2.2.1 Definição

O termo “metal pesado” é comumente utilizado na literatura para se referir a metais que normalmente são tóxicos até mesmo em baixas concentrações. No entanto, não existe uma definição bem aceita entre a comunidade científica. Eventualmente, a conotação pejorativa de “pesado” associada à toxicidade do metal induz uma espécie de medo na sociedade (POURRET e HURSTHOUSE, 2019).

É frequentemente usado como um nome de grupo para metais e semimetais (metaloides) que foram associados à contaminação e potencial toxicidade ou ecotoxicidade. Ao mesmo tempo, os regulamentos legais geralmente especificam uma lista de “metais pesados” aos quais se aplicam. Essas listas diferem de um conjunto de regulamentos para outro e o termo às vezes é usado sem especificar quais “metais pesados” são abrangidos. No entanto, não há nenhuma definição oficial a ser encontrada na literatura relevante (IUPAC, 2002).

Uma vez que não há definição oficial, também não há uma classificação oficial que determina quais são precisamente os metais pesados (POURRET e HURSTHOUSE, 2019).

Devido à falta de consenso, neste trabalho será levada em consideração a definição apresentada por Duffus (2002), dada pelo consenso entre os autores Parker (1989), Lozet (1991) e Morris (1992), segundo o qual os metais pesados são elementos metálicos presentes no grupo dos metais de transição da tabela periódica e possuem densidade superior a 5 g/cm³. Esses metais apresentam elevados níveis de reatividade e bioacumulação. Isso quer dizer que esses elementos ocasionam diversas reações químicas não metabolizáveis, ou seja, incapazes de serem degradadas por organismos vivos, permanecendo acumulados ao longo da cadeia alimentar. Entre eles pode-se citar: Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Níquel (Ni), Cobalto (Co), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cromo (Cr), Arsênio (Ar) e Prata (Ag).

Todos os chamados “metais pesados” e seus compostos podem ter toxicidade relativamente alta (por exemplo, chumbo ou cádmio). No entanto, os metais nem sempre são tóxicos e alguns são de fato essenciais – dependendo da dose e dos níveis de exposição e do organismo/população receptora, o equilíbrio entre essencial ou tóxico pode pender (por exemplo, níquel ou zinco) (PORRET e HURSTHOUSE, 2019).

Os metais pesados essenciais exercem funções bioquímicas e fisiológicas em plantas e animais. São constituintes importantes de várias enzimas-chave e desempenham papéis fundamentais em várias reações. Para alguns, como cromo e cobre, há uma faixa muito estreita de concentrações que determinam os efeitos benéficos e tóxicos. Outros metais, como alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e vanádio (V) não têm funções biológicas estabelecidas e são considerados metais não essenciais (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

2.2.2 Malefícios associados à contaminação por metais pesados

Como evidenciado neste trabalho, a contaminação por metais pesados é um problema grave e preocupante para a saúde de todo os organismos vivos e para o ambiente. Uma das maiores preocupações é não biodegradabilidade destes metais na natureza.

Os metais pesados (metais com densidade igual ou superior a 5 g/cm³ e número atômico superior a 11) mesmo em concentrações muito baixas são geralmente tóxicos e por não ser biodegradáveis resistem aos tratamentos convencionais de eliminação. Além de graves problemas ambientais prejudiciais a fauna e a flora, a exposição a metais pesados pode causar várias doenças graves, como problemas respiratórios, patologia renal, distúrbios neurológicos e câncer (SALL *et al.*, 2020). Segundo Wuana e Oikeimen (2011), podem-se ainda citar anormalidades mentais, distúrbios neuromusculares e anormalidades de crescimento.

É possível encontrar diferentes formas químicas desses elementos no solo, assumindo formas químicas estáveis devido à alta reatividade com argilominerais e grupos funcionais da matéria orgânica, quando tendem a se acumular no solo. Entretanto, há formas lábeis, como as solúveis (íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos), que podem lixivar e contaminar águas subterrâneas, sendo também disponíveis à biota, acumulando-se nas redes tróficas (DORTZBACH *et al.*, 2009).

O acúmulo mundial de metais pesados em solos europeus e americanos já atinge valores de 939.000 ton de cobre, 783.000 ton de chumbo, 1.372.000 ton de zinco e 22.000 ton de cádmio. Nos Estados Unidos, por exemplo, o chumbo se encontra presente em 15% dos terrenos contaminados, seguido de cromo, cádmio e cobre, encontrados em cerca de 7-11% dos solos (SARUBBO et al., 2018).

O contaminante do solo e da água também pode ser transportado para o ser humano por meio de um fenômeno natural chamado fitorremediação, onde os metais pesados são concentrados em diferentes porções das plantas comestíveis (LIU et al., 2018). Desta forma, estes componentes acabam sendo consumidos por seres humanos, através do consumo de animais aquáticos e plantas de ambientes contaminados, por exemplo.

Segundo Fuller (1977), no que se refere à mobilidade dos metais em relação ao pH, verificou-se que solos ácidos ($\text{pH}= 4,2$ a $6,6$) elementos como Cd, Ni, Zn são altamente móveis e Cu e Pb praticamente imóveis; já em solos com pH mais alto, entre neutro à alcalino ($\text{pH}= 6,7$ a $7,8$), Cd e Zn são moderadamente móveis e Ni é imóvel.

2.2.3 Chumbo

Na forma pura, o chumbo metálico (Pb^0) tem uma aparência prateada. O chumbo metálico oxida e fica cinza-azulado quando exposto ao ar. É macio o suficiente para ser arranhado com uma unha. É denso, maleável e facilmente fundível. Suas propriedades incluem baixo ponto de fusão; facilidade de fundição; alta densidade; baixa resistência; facilidade de fabricação; resistência a ácidos; reação eletroquímica com ácido sulfúrico; estabilidade química no ar, água e solos; e a capacidade de atenuar ondas sonoras, radiação atômica e vibração mecânica (EPA, 2020).

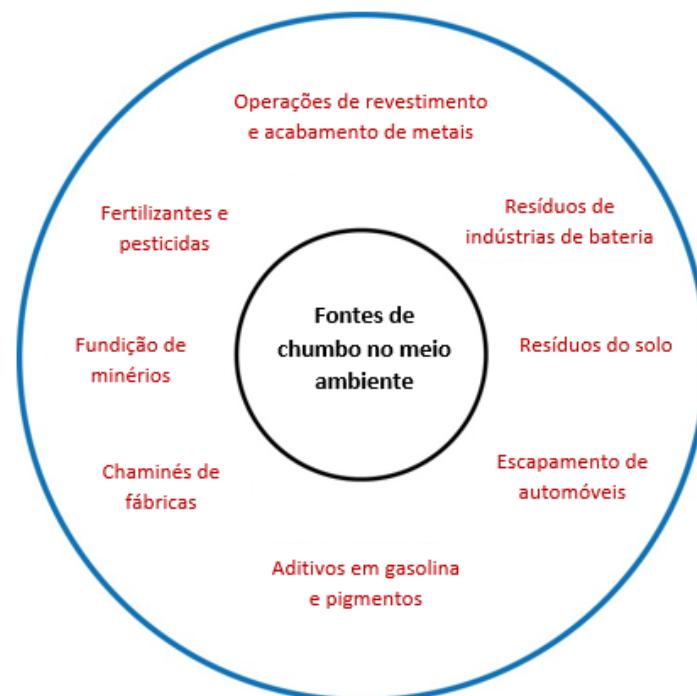
Tais propriedades permitem seu uso em variadas tecnologias, como a fabricação de lâminas ou canos de alta flexibilidade e resistência, em soldas e revestimentos na indústria automotiva, em placas protetoras contra radiações ionizantes (p.ex. raios X), em ligas metálicas, revestimento de cabos, tintas, pigmentos

e aditivos plásticos (PRADA, 2010). Seu uso mais comum na indústria é na produção de baterias ácidas industriais e automotivas.

Na natureza o chumbo pode ser encontrado em seu estado livre sob quatro formas isotópicas ($PM = 208, 206, 207$ e 204 em ordem de abundância) e ocasionalmente na forma metálica. Em decorrência de suas características físico-químicas, este elemento apresenta um elevado poder de bioacumulação no meio ambiente, o que dificulta a ação de métodos de descontaminação. Estima-se que a permanência deste metal no meio ambiente seja de aproximadamente 3000 anos (BIONDI, 2010).

As fontes de exposição ao Pb incluem cosméticos, utensílios de cozinha (RAGAB et al., 2014), impressoras, papel de embrulho, cerâmica, materiais de construção, têxteis e até pasta de dente. De fato, as principais fontes de Pb são água, tinta, gasolina, alimentos, solo e poeira (BOSCH et al., 2016). Na figura abaixo, é possível conferir algumas das fontes de poluição por chumbo no meio ambiente.

Figura 1 – Fontes diversas de poluição por chumbo no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Sharma e Dubey (2005).

Dentre as fontes de contaminação citadas, os fertilizantes e pesticidas vem apresentando um impacto crescente e cada vez mais significativo. O chumbo não é essencial ao organismo e pode ser acumulado primeiramente em tecidos moles, e posteriormente nos ossos. Na sua interação com organismos, o chumbo apresenta características toxicológicas comuns a outros metais (por exemplo, induz anemia e danos ao rim) e também alguns efeitos específicos. A toxicidade do chumbo resulta de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, pois é capaz de formar complexos estáveis com ligantes que contém enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio que funcionam como doadores de elétrons (BOSSO; ENZWEILER, 2008).

A exposição ao chumbo é uma preocupação especial entre as mulheres, especialmente durante a gravidez, pois o chumbo absorvido pela gestante é prontamente transferido para o feto em desenvolvimento (TCHOUNWOU et al., 2012).

Segundo Colasso (2020), a exposição de chumbo acarreta uma série de malefícios à saúde, tais como disfunções do sistema nervoso central e periférico, elevação da pressão sanguínea, cólica (dor abdominal, constipação, câimbras, náusea, vômito, anorexia, perda de peso), anemia, insuficiência renal, gota, infertilidade masculina, aumento de abortos e natimortos, distúrbios neurológicos na progênie (prole). Outros tecidos alvo incluem os órgãos gastrointestinal, imunológico, esquelético, e sistemas reprodutivos.

2.2.4 Cádmio

Este composto é um metal branco azulado, dúctil e maleável. À temperatura ambiente, o cádmio encontra-se no estado sólido. Está situado no grupo 12 da classificação periódica dos elementos. É um elemento escasso na crosta terrestre. As reservas são difíceis de serem encontradas e existem em pequenas quantidades (COLASSO, 2020).

O cádmio é geralmente obtido como subproduto da obtenção do zinco. É separado do zinco pela precipitação com sulfatos ou mediante destilação. É um metal macio com um brilho muito semelhante ao da prata, porém dificilmente encontrado na forma elementar. Em geral, este metal é encontrado ligado a outros elementos, tais

como oxigênio, cloro ou enxofre, formando compostos. O cádmio ocorre apenas em um estado de valência (2+) (COLASSO, 2020).

Segundo a ASTDR (2012), o cádmio é utilizado na produção de baterias, pigmentos, revestimento, chapeamento, estabilizadores para plásticos, ligas ferrosas, dispositivos fotovoltaicos, entre outros. É usado na fabricação de algumas baterias e células solares, galvanoplastia e solda de prata (NIOSH, 2019).

De acordo com o NIOSH (2019), a exposição ocupacional pode ocorrer através de poeira contaminada com cádmio, pigmentos e revestimento, fabricação de baterias Ni-Cd, em oficinas ou fábricas de galvanoplastia, ou ainda por contato em reciclagem de eletrônicos expostos a cabos telefônicos e elétricos.

O cádmio é emitido para o solo, água e ar pela mineração e refino de metais não ferrosos, fabricação e aplicação de fertilizantes fosfatados, queima de combustíveis fósseis e incineração e descarte de resíduos. O cádmio pode se acumular em organismos aquáticos e culturas agrícolas (ASTDR, 2012). Também é encontrado na fumaça do tabaco e na água (LAVADO-GARCIA et al., 2017).

O cádmio contido no solo e na água pode ser absorvido por certas culturas e organismos aquáticos e acumular-se na cadeia alimentar (WHO, 2007). Os alimentos constituem a principal fonte ambiental de cádmio para não fumantes. Níveis mais altos de cádmio são encontrados no rim e no fígado de mamíferos alimentados com dietas ricas em cádmio e em certas espécies de ostras, vieiras, mexilhões e crustáceos (WHO, 2011). A acidificação de solos contendo cádmio pode aumentar as concentrações de cádmio nas plantações (WHO, 2011).

A maior parte do cádmio assimilado através da ingestão passa pelo trato gastrointestinal sem ser absorvido e é excretada pelas fezes, a absorção ocorre somente em cerca de 3 – 7%, principalmente, no duodeno onde o pH é maior. A absorção do cádmio depende de vários fatores tais como espécies do cádmio, presença de outros elementos (chumbo, selênio, zinco e ferro, por exemplo), idade e dieta do indivíduo entre outros (HILL, 2010; SATARUG et al., 2010).

Quando ingerido, o Cd se acumula nos rins; como resultado, os rins foram considerados um alvo crítico da toxicidade do Cd (KLAASSEN, 2003). Os efeitos iniciais são irritação local. Em caso de ingestão, os efeitos mais comuns são: náuseas, vômitos, salivação, diarreia e cólicas abdominais, e podem ser sanguinolentas. A intoxicação aguda por inalação apresenta um quadro mais grave, com irritação do trato respiratório, pneumonite inicial graves, dores torácicas, náuseas, tonturas e

diarreia. O quadro pode progredir para um edema pulmonar fatal ou enfisema residual com fibrose peribrônquica e perivasculares (COLASSO, 2020). Segundo Colasso (2020), a intoxicação crônica, que é a mais preocupante, pode causar doença pulmonar crônica obstrutiva e enfisema, distúrbios crônicos dos túbulos renais, osteoporose, anemia e imunossupressão.

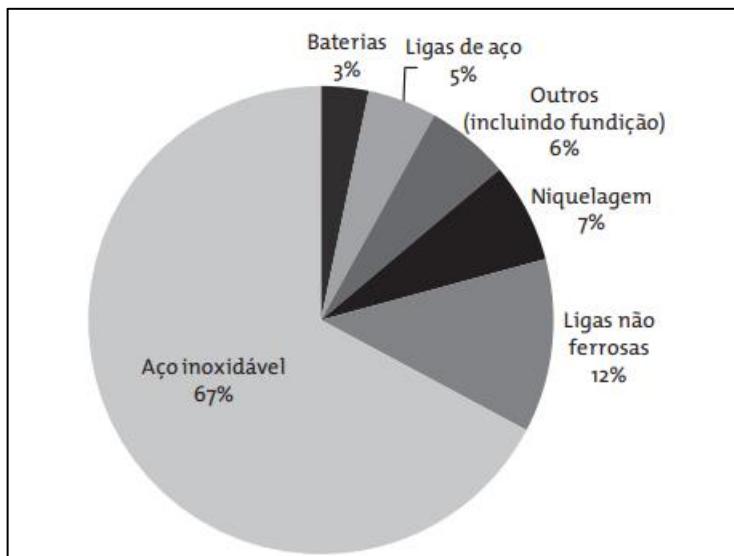
2.2.5 Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, maleável, com brilho notável, que a temperatura ambiente se torna sólido, e juntamente com o cobalto e o ferro, formam a primeira série dos metais de transição da VIIIB da tabela periódica. Possui propriedades térmicas relativamente altas, condutividade elétrica e propriedades ferromagnéticas, e é utilizado sozinho ou na forma de ligas com ferro, cromo, entre outros (MACIEL, 2016).

Destaca-se pelo seu magnetismo, que o transforma em um imã em contato com campos magnéticos, seu peso específico é de 8,5 g/cm³, dureza escala de Mohs 3,5, o sistema e cristalização é isométrico e o número atômico é 28. O metal também se destaca pela sua relativa resistência a oxidação e corrosão, sendo mais duro que o ferro (BRASIL, 2016).

Os produtos intermediários e refinados do níquel podem ser processados para a utilização em aplicações especiais (baterias, pilhas termelétricas, metalurgia e peças de automóveis), que respondem por cerca de 5% a 10% do consumo. Geralmente, essas aplicações não usam níquel secundário. O níquel também é demandado em aplicações de fundição, para a qual se utiliza tanto o níquel primário quanto a sucata revertida. As aplicações podem ser em aços de baixa liga (construção) ou em ligas não ferrosas (energia, petróleo, gás e indústrias aeroespacial e eletrônica). Elas oferecem maior rigidez, resistência à corrosão e capacidade de suportar elevadas temperaturas (CARVALHO et. al., 2015). A imagem abaixo permite a melhor visualização da divisão do consumo nacional de níquel em 2014.

Figura 2 – Consumo do Níquel em 2014.



Fonte: CRU (2015).

Vários fatores influenciam a concentração de níquel nas águas subterrâneas e superficiais, incluindo: uso do solo, pH e profundidade da amostragem. A maioria dos compostos de níquel são relativamente solúveis em água em pH baixo (ou seja, pH < 6,5). Como resultado, a chuva ácida tende a aumentar a mobilidade do níquel no solo, o que, por sua vez, tem um impacto correspondente nas concentrações de níquel nas águas subterrâneas (NTP, 2000; WHO, 2007).

As principais fontes naturais são as poeiras de meteoros, vulcões, vegetação e fogo de florestas, enquanto as fontes antrópicas são os resíduos de combustão de óleo, mineração e refino de níquel, incineradores municipais, queima de carvão vegetal, incineração de lodo e produção de liga cobre-níquel (LIMA e PEDROZO, 2001).

Segundo a NIOSH (2018), a exposição ocupacional ao níquel pode ocorrer por meio do contato em refinarias, joalherias e lojas de penhores, fábricas onde são utilizadas ligas de níquel, e ainda pelo contato com ferramentas e outras superfícies que liberem níquel.

A principal rota de exposição a seres humanos é o consumo de alimentos contaminados. A exposição ambiental por via inalatória pode ocorrer, principalmente em áreas urbanas, devido as atividades industriais, ao intenso tráfego veicular, devido a queima de óleo combustível e também por exposição ocupacional. Além disso, pode ocorrer por ingestão de água contaminada e contato dérmico de materiais contendo Ni (ATSDR, 2005).

Após absorvido, pela via inalatória, oral ou dérmica, os compostos de Ni são distribuídos para todos os órgãos e tecidos do corpo, ligados a proteína plasmática albumina, se concentrando principalmente nos rins, pulmões, fígado, e trato gastrointestinal. Sendo eliminado pelas fezes e urina (ATSDR, 2005).

Os efeitos observados na saúde dos trabalhadores expostos ao níquel metálico correm no sistema respiratório e podem ser benignos (incluindo asma e fibrose) ou câncer respiratório (GONZALEZ, 2016).

Segundo Gonzales (2016), a ingestão deste metal pode ocasionar efeitos sobre a pele, como a dermatite e efeitos sobre a reprodução, visto que estudos realizados *in vitro* e *in vivo* demonstram que o níquel altera diferentes níveis de regulação do sistema neuroendócrino de mamíferos. Além disso, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o níquel metálico como possível cancerígeno do grupo 2B e os compostos de níquel como cancerígenos do grupo 1.

2.3 MÉTODOS COMUMENTE EMPREGADOS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES CONTAMINADOS

O tratamento de efluentes industriais é complexo e consiste em diversas etapas e métodos pensados especificamente para os tipos de contaminantes que ali existem. No que se refere aos métodos comumente empregados na remoção de metais pesados de efluentes industriais, é comum a utilização de processo de separação por membrana, tais como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, além da precipitação por via química.

Neste capítulo, serão abordadas a definição, benefícios e malefícios associados ao uso de cada um destes métodos, afim de compreender quais os métodos já existentes na atualidade para a remediação destes contaminantes aqui estudados.

2.3.1 Processos de Separação Por Membranas (PSM)

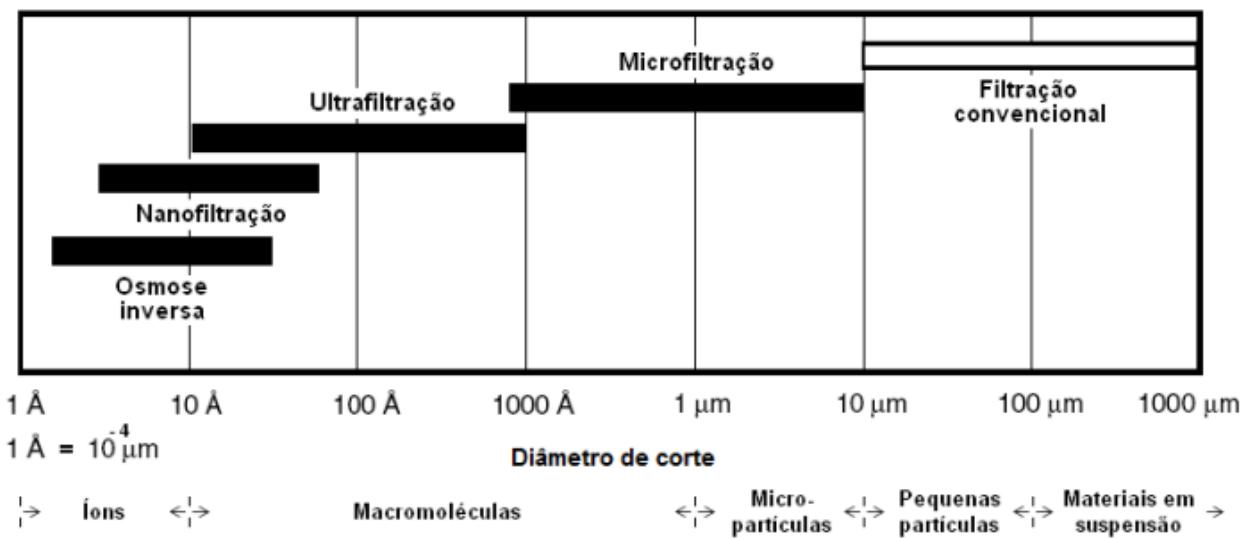
Segundo Xiang et al. (2022), este método trata-se de uma tecnologia de separação baseada na utilização de uma membrana para separação de substratos a

partir da aplicação de uma força motriz sobre a membrana. O material é o fator mais crítico na determinação do desempenho da membrana, como permeabilidade à água, porosidade, hidrofilicidade, carga superficial e estabilidade térmica/mecânica (IBRAHIM et al. 2020; MORADI et al., 2020). Dentre os materiais usados estão polímeros, cerâmicas e metais.

As membranas poliméricas têm mostrado capacidade satisfatória na área de tratamento de efluentes e são consideradas uma opção prática para a produção de diferentes tipos de membranas, como ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), devido à sua estrutura porosa e menor custo (BASILE, CASSANO e RASTOGI, 2015; EFOME et al., 2019; JIN et al., 2019). Os polímeros comumente usados para a produção dessas membranas incluem acetato de celulose (CA), fluoreto de polivinilideno (PVDF), poliétersulfona (PES), polissulfona (PSU) e polipropileno (PP) (BASILE, CASSANO e RASTOGI, 2015; GIWA, AHMED, HASAN, 2019).

De acordo com Nasir et al. (2022) a escolha do tipo de membrana de filtração dependerá das condições de operação, mas no que se refere à remoção de metais pesados, as mais comumente aplicadas são ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO). A figura abaixo ilustra a abrangência de cada método, a depender do tamanho da partícula que se deseja filtrar.

Figura 3 – Classificação dos métodos de filtração por membrana.



Fonte: Habert et al. (2006)

A ultrafiltração é uma técnica de separação e requer apenas baixa energia para o tratamento de águas residuais. Partículas com tamanho de 10 a 100 nm são

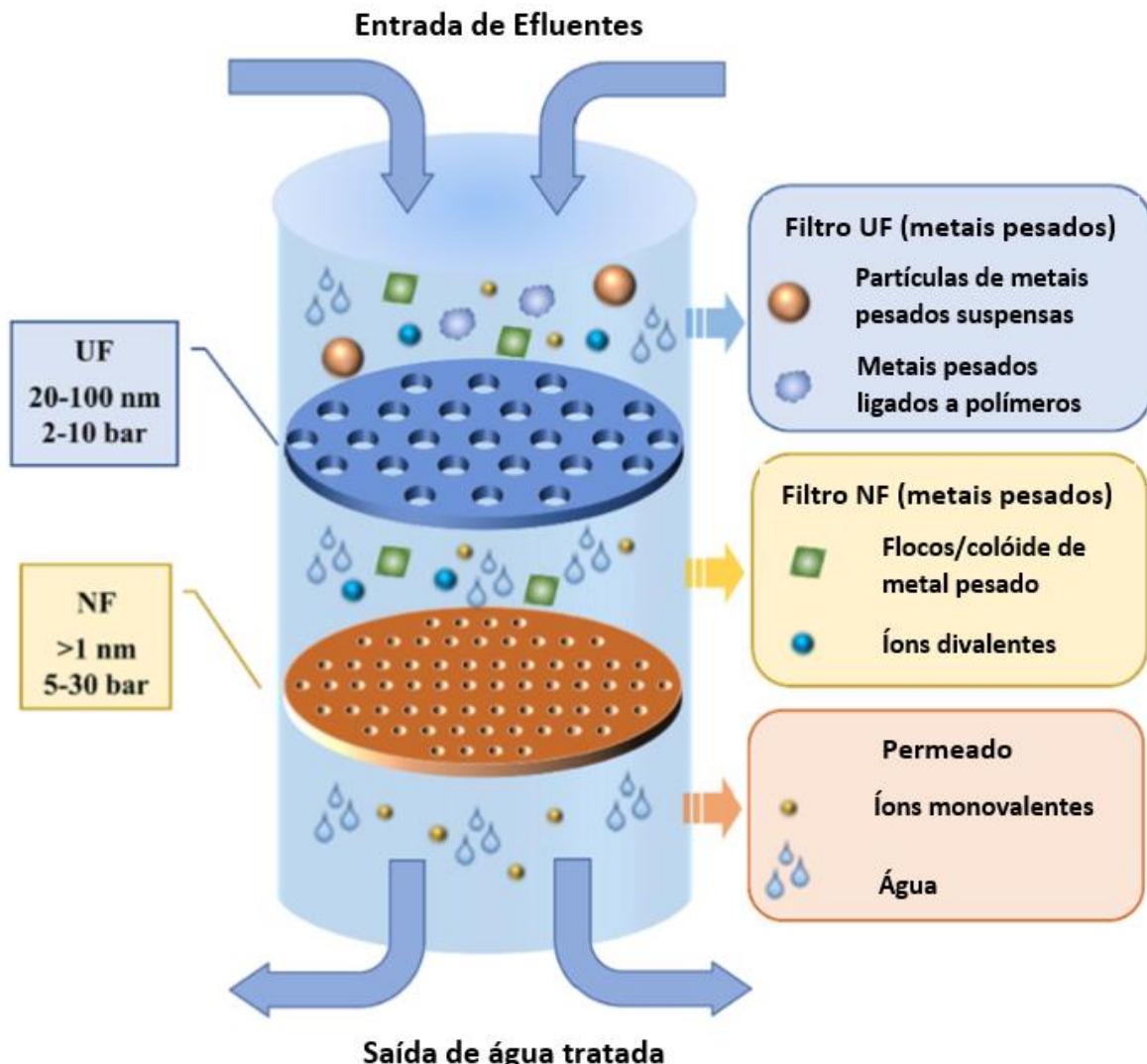
removidas por esse processo. Devido às interações hidrofóbicas e eletrostáticas, as partículas se separam facilmente das soluções aquosas. Normalmente, esta metodologia é utilizada na forma de técnica combinada, pois possui uma membrana de tamanho de poro maior que o tamanho dos íons metálicos. Assim, a membrana UF permite que os íons metálicos passem facilmente. Para impulsionar o processo de ultrafiltração, agentes químicos e agentes poliméricos são usados e comumente chamados de Ultrafiltração Aprimorada por Micélio (MEUF) e Ultrafiltração Aprimorada por Polímero (PEUF) (BILAL et al., 2013).

Nanofiltração é um processo de separação por membrana que usa membranas com tamanhos de poros variando de 0,2 a 2,0 nm. As membranas NF têm uma pressão operacional típica de 3 a 30 bar. O mecanismo de separação das membranas NF inclui peneiramento de tamanho e efeitos eletrostáticos, já que a maioria das membranas NF são levemente carregadas (MOHAMMAD et al., 2015). A exclusão dielétrica é desencadeada pelas interações de íons com as cargas elétricas ligadas que são induzidas por íons em interfaces entre meios de diferentes constantes dielétricas (YAROSHCHUCK, 2000).

A osmose reversa (RO) é um procedimento de filtração física que requer uma pressão mais alta, excedendo a pressão osmótica, para forçar a água através de uma membrana semipermeável com certas propriedades para filtrar moléculas indesejadas, forçando um solvente de uma área de concentração elevada para uma área de baixa concentração (KANAMARLAPUDI et al., 2018). O tamanho dos poros da membrana RO varia de 0,1 a 1,0 nm. É amplamente utilizado para o processo de dessalinização. O uso de osmose reversa está aumentando em aplicações de águas residuais para a remoção de metais pesados. A principal falha neste processo é que requer alta energia para operar. Vários experimentos foram realizados em membrana RO para reciclagem ou tratamento de efluentes de galvanoplastia. A capacidade da membrana RO depende do material da membrana, pH, temperatura, pressão e características de obstrução da membrana (HOSSEINI et al., 2016).

Importante salientar que diferentes tipos de membranas podem ser combinados numa única unidade de filtração para obter melhores resultados. A Figura 4 abaixo ilustra a combinação de membranas UF e NF, utilizadas em um único sistema de filtração afim de aumentar o poder de filtração da unidade na remoção de íons de metais pesados.

Figura 4 – Processo esquemático da combinação de membranas UF (azul) e NF (laranja).



Fonte: Adaptado Xiang et al. 2022.

O tratamento de efluentes realizado por meio dos processos de separação por membrana possui inúmeras vantagens, entre elas: a geração de águas residuárias com melhor qualidade, flexibilidade operacional, estações de tratamento mais compactas, não ocorre mudança de fase durante a separação, não necessita de adição de reagentes químicos, possibilita o tratamento de substâncias termolábeis e apresenta custo competitivo quando comparado aos demais sistemas convencionais de tratamento (MORAVIA, 2010; PERTILE, 2013; NEVES, 2014).

Na tabela 2 é possível verificar a aplicação destes métodos e a eficiência alcançada em diferentes configurações para os metais de estudo neste trabalho.

Tabela 2 – Remoção de metais pesados por tecnologias de filtração por membrana.

Métodos de membrana	Materiais da membrana	Metais pesados	Concentração inicial	Condições	Eficiência de remoção (%)	Referências
PEUF + ligante EDTA PEUF + ligante NTA PEUF + ácido cítrico	Membrana UF hidrofílica comercial (YM10, Millipore, USA)	Cd ²⁺	1 mM	T = 25 °C P = 207 kPa pH = 6	90 >97 92	Li <i>et al.</i> , 2008; <i>apud</i> Xiang <i>et al.</i> , 2022
PEUF + polivinilamina (PVA)	PS com corte de peso molecular (MWCO) de 10 kDa	Pb ²⁺	25 mg/L	T = 25 °C P = 200 kPa pH = 6	>90	Huang <i>et al.</i> , 2016; <i>apud</i> Xiang <i>et al.</i> , 2022
MEUF + surfactante SDS	Cerâmica monotubular com corte de peso molecular (MWCO) de 210 kDa	Ni ²⁺	10 mg/L	T = 25 °C P = 700 kPa	87	Tortora <i>et al.</i> , 2016; <i>apud</i> Xiang <i>et al.</i> , 2022
NF	Dendrímetro de poli (amidoamina) (PAMAM)	Pb ²⁺ Ni ²⁺ , Cd ²⁺	1000 mg/L	T = 25 °C P = 1000 kPa pH = 8-11	>99 >98	Zhu <i>et al.</i> , 2015; <i>apud</i> Xiang <i>et al.</i> , 2022
NF	Membranas NF de poli(acrilonitrila)	Ni ²⁺	50 mg/L	T = 25 °C P = 1000 kPa	87,1	Hosseini <i>et al.</i> , 2017; <i>apud</i> Xiang <i>et al.</i> , 2022
RO	Membranas PAM (DOW™ FILMTEC™ BW30-44i)	Ni ⁺	0,052 mg/L	T = 25 °C P > 1530 kPa	82	Samaei <i>et al.</i> , 2020; <i>apud</i> Xiang <i>et al.</i> , 2022
Sistema MBR-RO	Reator MBR + Membrana RO (TW30-4021)	Pb ²⁺	40,5 µg/L	T = 20 °C P = 1400-1600 kPa pH = 6,9-7,6	>99	Malamis <i>et al.</i> , 2012; <i>apud</i> Xiang <i>et al.</i> , 2022

Fonte: Adaptado de Xiang *et al.*, 2022.

Uma das principais desvantagens do tratamento por PSM é a ocorrência da colmatação da membrana (fouling) devido a deposição de partículas, matéria orgânica, micro-organismos etc. na superfície e poros da membrana filtrante. A formação de torta está relacionada ao acúmulo de partículas presentes na superfície da membrana e precipitação química (MORAVIA, 2010).

2.3.2 Precipitação Química

A precipitação química é um dos processos comumente empregados e convencionais para o tratamento de efluentes, aplicada, principalmente para tratar

águas residuárias que contém altas concentrações de metais ou sulfatos (SILVA et al., 2002; BENATTI et al., 2009; DOU et al., 2017).

A técnica de precipitação química consiste na adição de compostos que alteram o pH do meio que contém os metais, causando a precipitação dessas espécies pela transformação dos mesmos em espécies inativas, evitando assim sua solubilização no meio líquido (HASHIM et al., 2011). O precipitado residual pode ser retirado da solução por técnicas de filtração e sedimentação. Esse método apresenta alta aplicabilidade devido a sua natureza simples e economicamente viável (FU e WANG, 2011).

São comuns os processos de precipitação a partir de hidróxido e sulfeto. Segundo Alvarez-Ayuso *et al.* (2003), a precipitação química usando hidróxido é simples e amplamente utilizada, onde a reação química se baseia na ligação entre íons metálicos e íons hidróxido, que pode ser otimizada a partir do controle de pH do meio. Como a faixa de pH da solubilidade de uma série de hidróxidos metálicos é estreita, a otimização é simples e de baixo custo. A precipitação utilizando sulfeto é outro processo eficiente para a remoção de metais pesados de águas residuais, onde a reação entre H₂S e íons de metais é o mecanismo predominante para realização do processo (XIE et al., 2012).

As aplicações que apresentam maiores eficiências são na precipitação de elementos como cobre, cádmio, manganês, zinco e níquel, além disso, o método demonstra um melhor desempenho quando aplicado a efluentes que contenham alta concentração de metais pesados. Outra vantagem em relação ao uso da técnica é a facilidade em tratar grandes quantidades de efluentes, promovendo uma economia no tempo de operação e sendo adaptável em escala industrial (BILAL et al., 2013).

Na Tabela 3 é possível verificar as condições de trabalho e as respectivas eficiências de remoção por meio de precipitação por via química para os metais aqui estudados.

Tabela 3 – Análise da eficiência de remoção de metais pesados pelo método precipitação por via química.

Metal pesado	Precipitante	Concentração inicial	Condições	Eficiência de remoção (%)	Referências
Ni, Cd, Pb	Decanoato de sódio	–	pH = 9-10	>99	Ghosh <i>et al.</i> , 2011; apud Razzak <i>et al.</i> , 2022

Pb	CaO	100 mg/L	pH = 7-11	>99,3	Chen <i>et al.</i> , 2009; apud Razzak <i>et al.</i> , 2022
Pb	Fe ³⁺	100 mg/L	pH = 6	99,9	Wu <i>et al.</i> , 2019
Cd Pb	Carbonato em argila vermelha	80 mM/L	pH = 5-7 T = 400 C	85,4 ± 0,6 88,0 ± 0,9	Conceição <i>et al.</i> , 2021

Fonte: Autores (2023).

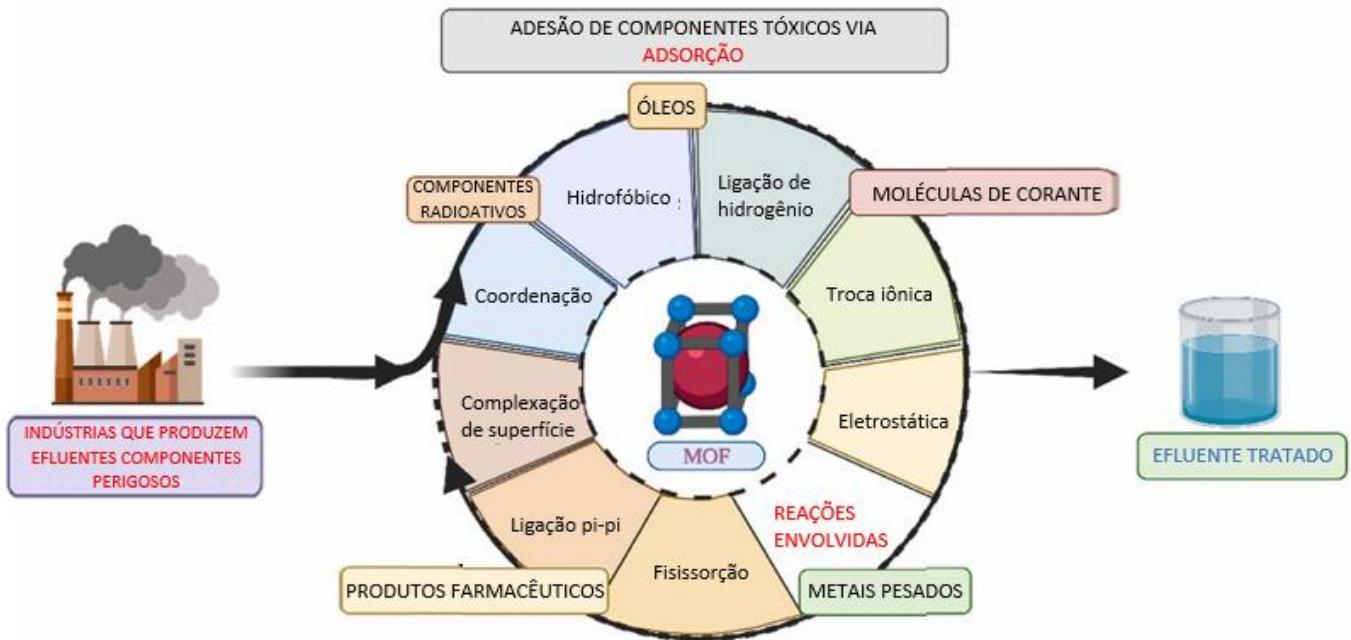
Apesar de sua ampla utilização, a precipitação química possui algumas desvantagens, sendo que a principal delas é que os efluentes tratados não podem ser recirculados por possuírem altos teores de sais dissolvidos, desta forma, aumentando-se os custos com a disposição do lodo produzido e grande quantidade de produtos químicos. Vale ressaltar também que a precipitação ocorre de forma lenta e possui baixo coeficiente de sedimentação (BARAKAT, 2011). Também existe dano ambiental potencial durante a precipitação de sulfeto porque os precipitantes de sulfeto em condições ácidas resultam na geração de H₂S tóxico (WU *et al.*, 2019).

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregado nas indústrias a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente dos seus efluentes (SANTANA *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020; MOREIRA *et al.*, 2016).

Uma série de componentes tóxicos podem ser removidos através desta operação, tais como óleo, moléculas de corante, metais pesados, produtos farmacêuticos e até mesmo componentes radioativos, como pode ser visto na Figura 5. Tal flexibilidade faz com que este processo possa ser aplicado em indústrias de diferentes setores de atuação.

Figura 5 – Adesão de componentes tóxicos via adsorção.

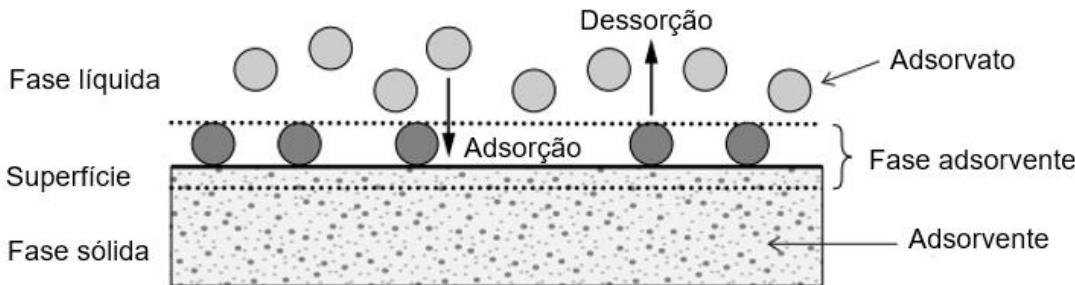


Fonte: Adaptado de K. Saravanakumar et. al (2022).

A adsorção é um processo de transferência de fase amplamente utilizado na prática para remover substâncias de fases fluidas (gases ou líquidos). Também pode ser observado como processo natural em diferentes compartimentos ambientais. A definição mais geral descreve a adsorção como um enriquecimento de espécies químicas de uma fase fluida na superfície de um líquido ou de um sólido. No tratamento de água, a adsorção tem se mostrado um processo eficiente de remoção de uma multiplicidade de solutos (WORCH, 2012).

Na teoria da adsorção, são usados os termos básicos mostrados na Figura 6. O material sólido que fornece a superfície para adsorção é denominado adsorvente; as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvato. Ao alterar as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração, temperatura, pH), as espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície e transferidas de volta para a fase líquida. Este processo inverso é referido como dessorção (WORCH, 2012).

Figura 6 – Princípios básicos de adsorção.



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

As superfícies sólidas são caracterizadas por sítios ativos e ricos em energia que são capazes de interagir com solutos na fase aquosa adjacente devido às suas propriedades eletrônicas e espaciais específicas. Normalmente, os sítios ativos têm energias diferentes, ou – em outras palavras – a superfície é energeticamente heterogênea (WORCH, 2012). Essas interações entre as partículas podem ser classificadas em dois tipos, sendo a adsorção física, ou fisissorção, e a química, ou quimisorção.

2.4.1 Fisissorção e Quimissorção

No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimisorção apresenta ligações químicas bem mais fortes do que a fisissorção, por se tratarem de novas ligações resultantes essencialmente da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020).

Os conceitos de quimissorção e a fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON; GAST, 1997), pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física (NASCIMENTO et al., 2020).

De modo geral, segundo Nascimento et al. (2020), a adsorção química se diferencia da física por ser altamente específica, por consumir um calor superior para

estabelecer a ligação química entre adsorvente e adsorvato, além de a reação não ocorrer em toda superfície do adsorvente, mas sim apenas nas regiões onde existem sítios ativos.

2.4.2 Fatores que influenciam a adsorção

O processo adsortivo é influenciado por diferentes fatores, podendo estes ser inerentes ao processo, relativos ao adsorvente ou ao adsorvato. Além da área superficial do sólido, a capacidade de adsorção deste depende de vários fatores, tais como pH, natureza do adsorvato e do adsorvente, concentração inicial do adsorvato na solução, área e tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato e presença de sais orgânicos (CASAGRANDE, 2014).

A adsorção é mais eficiente quanto maior for a área superficial do adsorvente em relação a sua massa (NASCIMENTO et al., 2014). O tamanho da partícula é um fator que influencia no processo de adsorção, uma vez que a velocidade adsortiva é dependente do transporte intrapartícula (DOMINGUES, 2005). Este parâmetro também influencia diretamente na área superficial da partícula.

A polaridade do adsorvato também influencia, uma vez que o adsorvato polar poderá apresentar maior afinidade pelo solvente ou pelo adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005).

A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura (ALMEIDA, 2005). Na adsorção, a temperatura também influencia positivamente o processo. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Além disso, o aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

O pH do meio é um importante fator de estudo em processos de adsorção pois a variação do pH altera o equilíbrio químico dos grupos iônicos presente no adsorvente em estudo, influenciando assim em suas interações eletrostáticas (PEDROSO e ARAÚJO, 2016).

2.4.3 Estudo da Cinética

O estudo da cinética de adsorção é realizado monitorando as condições experimentais que influenciam a velocidade das reações químicas que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato. A cinética das reações é fator importante a ser considerado nos processos de adsorção, uma vez que a mesma determina o tempo de equilíbrio necessário para que a superfície sólida atinja a capacidade máxima de íons metálicos adsorvidos, auxiliando, dessa forma, a compreensão da dinâmica do processo de adsorção (DABROWSKI, 2001; ZHENGA, 2008).

Alguns modelos foram desenvolvidos para compreender a cinética de adsorção, e aqui serão abordados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem descreve os estágios iniciais do processo de adsorção, enquanto que o modelo pseudo-segunda ordem propõe o comportamento do processo durante todo o tempo. A etapa principal considerada é a reação do adsorvato no sítio ativo do adsorvente, envolvendo a troca ou compartilhamento de elétrons, os dados ajustados a esse modelo definem que o processo dominante é pela quimissorção (NADERI et al., 2018).

2.4.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Este modelo foi proposto por Lagergren (LAGERGREN, 1898), utilizado para sistemas sólido-líquido e baseada na capacidade dos sólidos. A Equação é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

k_1 – Constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t – Quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1});

Integrando a equação (1) e aplicando as equações de contorno: $q_t=0$, $t=0$; quando $q_t=q_e$, $t=t$, é possível obter a Equação (2):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Logo, q_e , q_t e t são obtidos experimentalmente e é possível determinar k_1 a partir do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

2.4.3.2 *Modelo de pseudosegunda ordem*

O modelo cinético pseudo-segunda ordem, diferentemente do pseudo-primeira ordem assume que a etapa determinante da velocidade compreende o mecanismo de interação do metal com o adsorvente sendo dependentes das interações físico-químicas entre os entes adsorvente-adsorvato, descrevendo um processo de quimissorção (MIMURA, et al., 2010).

O modelo de pseudosegunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 3 (HO e MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde:

k_2 – Constante de taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

Integrando a Equação (3), de modo semelhante ao que foi feito para a Equação (1), é possível obter a Equação (4):

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

Linearizando a Equação (4), obtém-se a Equação (5):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos pelo intercepto e a inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudosegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO et al., 2020).

2.4.4 Estudo do Equilíbrio

Segundo Nascimento et al. (2020), durante a adsorção ocorre a migração das moléculas ou íons de adsorvato para a superfície do adsorvente até o equilíbrio e a concentração de solução na fase líquida (C_e) se torne constante, o que indica que o sistema atingiu o equilíbrio. Neste ponto, a capacidade adsortiva do adsorvente (q) pode ser determinada através da Equação (6):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6)$$

Onde:

q – Capacidade de adsorção (mg.g⁻¹);

C_0 – Concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

C_e – Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹);

V – Volume da solução (L);

m – Massa do adsorvente (g).

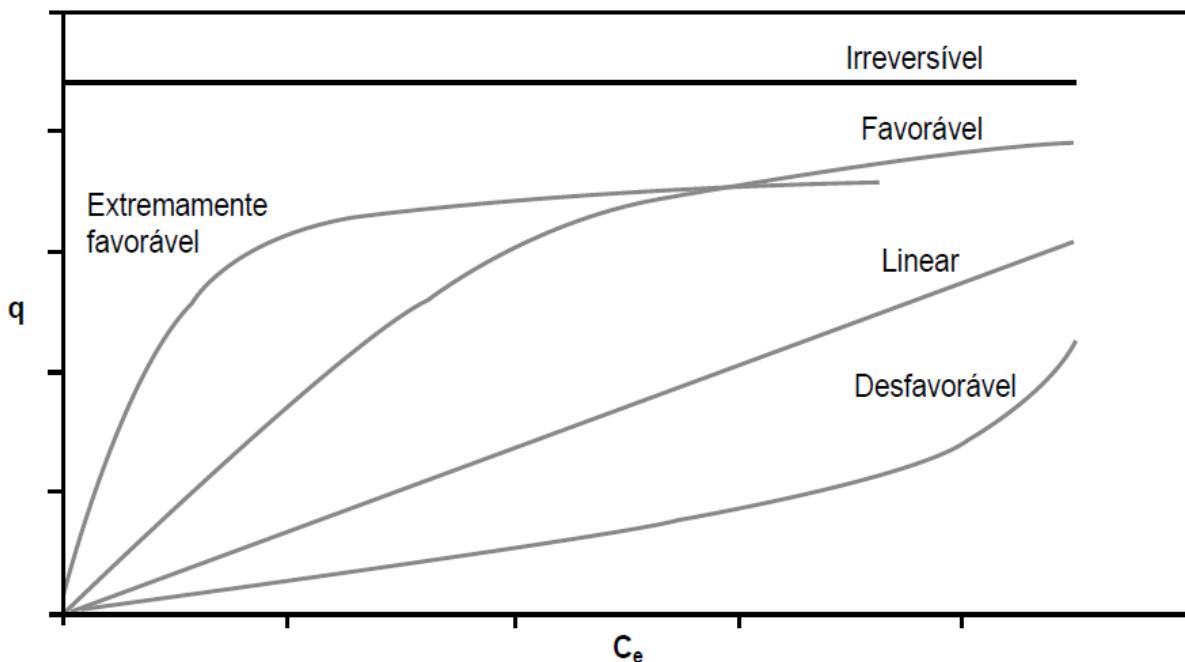
Este é um parâmetro de grande importância na escolha do adsorvente que será usado numa operação de adsorção.

A construção de gráficos da capacidade adsortiva (q_e) versus a concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e) numa dada temperatura podem ser obtidos experimentalmente. A partir da aplicação de modelos matemáticos, chamados isotermas de adsorção, é possível calcular a capacidade máxima adsortiva.

A determinação das isotermas é importante e muito utilizada nos procedimentos de adsorção pois mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido por concentração na fase fluida a uma temperatura constante (MACIEL, 2016). Assim, esta relação mostra parâmetros que expressam as propriedades de superfície dos adsorventes bem como a afinidade dos mesmos pelos adsorvatoss (TEIXEIRA, 2015).

Essas curvas podem se comportar de maneiras diversas, a depender das configurações usadas no sistema estudado. Os tipos de isotermas é ilustrado na Figura 7:

Figura 7 - Possíveis formas de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008) *apud* Nascimento *et al.* (2020).

A isoterma linear nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma irreversível nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida enquanto a isoterma desfavorável evidencia que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008; SOUSA NETO, 2012; DOS SANTOS, 2019).

Dentre as equações utilizadas para a modelagem matemática destas isotermas, as mais comumente empregadas são os modelos de Langmuir e Freundlich, que serão descritas a seguir.

2.4.4.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é largamente utilizado. De acordo com Nascimento *et al.* (2020), a sua aplicação parte de alguns pressupostos, sendo estes:

- O número de sítios ativos é definido;
- Os sítios têm energia equivalente entre si e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- O processo adsorptivo ocorre apenas em monocamada;
- Cada sítio ativo possui capacidade de comportar apenas uma única molécula.

O modelo é representado pela seguinte equação:

$$q = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Onde:

q – Capacidade do soluto adsorptivo por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

$q_{máx}$ – Capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L – Constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1});

C_e – Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A partir da linearização da Equação (7), é possível obter a Equação (8):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{máx}} C_e + \frac{1}{K_L q_{máx}} \quad (8)$$

Desta forma, a partir do gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ é possível identificar os termos $(1/K_L q_{máx})$ e $1/q_{máx}$, a partir da inclinação e interceptação da curva obtida, respectivamente.

2.4.4.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich, por outro lado, é empírico e pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MCKAY, 1996; CIOLA, 1981). O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906). A equação é descrita por:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

A linearização da Equação (9) nos leva a Equação (10):

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Onde:

q – Capacidade do soluto adsortivo por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_e – Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

$1/n$ – Constante relacionada a heterogeneidade da superfície;

K_F – Constante da capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1}(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$).

De modo semelhante ao modelo anterior, a construção do gráfico q versus C_e permitirá a definição dos parâmetros $1/n$ e $\log K_F$, a partir da inclinação e da interceptação da curva obtida, respectivamente.

2.4.5 Vantagens e desvantagens associadas à operação

A adsorção tem várias vantagens sobre os métodos convencionais, incluindo a redução de lodo biológico e químico, baixo custo, maior eficácia, recuperação de metal e regeneração do adsorvente (FRAISLER et al., 2009).

É um método eficaz e econômico para o tratamento de efluentes com metais pesados. Oferece flexibilidade no projeto e na operação e, em muitos casos, produzirá efluentes tratados de alta qualidade. Além disso, como a adsorção às vezes é reversível, os adsorventes podem ser regenerados por um processo de dessorção adequado (FU e WANG, 2011).

Com base na regeneração, a adsorção é considerada um método ambientalmente aceitável. Regeneração térmica, método de oscilação de pressão e regeneração eletroquímica são os métodos disponíveis amplamente utilizados para o processo de regeneração. Consequentemente, o processo de adsorção tornou-se uma das principais técnicas no tratamento de águas residuais. A técnica de adsorção é fácil de usar, flexível, de design simples e não produz poluentes tóxicos (DEMIRBAS, 2008).

No entanto, existem algumas desvantagens associadas ao método que devem ser levadas em consideração. A produção de resíduos contaminados exige um

tratamento específico ou um processo de descarte adequado. Além disso, a sensibilidade da adsorção à uma série de diferentes parâmetros pode apresentar dificuldades na operação. Por fim, mas não menos importante, a escolha do adsorvente utilizado é um ponto crucial para o sucesso da operação.

Como visto neste capítulo, a escolha do adsorvente deve levar em consideração alguns fatores, como capacidade de adsorção do adsorvente em questão, baixo custo, capacidade adsorptiva, entre outros. Dentre os tipos de adsorventes comercialmente disponíveis, é bastante comum a aplicação de carvão ativado, sílica gel, nanotubos de carbono e zeólitas no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, por apresentarem grandes áreas de superfície. O carvão ativado é o mais comumente aplicado, no entanto apresenta um alto custo, o que motiva a busca por opções alternativas.

Dentre as opções estudadas, estão os adsorventes naturalmente disponíveis, tais como materiais biológicos e subprodutos agrícolas (ROSENERG, 2015). O processo de adsorção que utiliza absorventes naturais é conhecido como bioadsorção ou biossorção, e tem sido amplamente estudado, por apresentar não só baixo custo, como abundância na natureza e por seu uso ser amigável sob o ponto de vista ambiental.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho se trata de uma revisão bibliográfica dos métodos adsorтивos empregados na remoção de metais pesados de efluentes contaminados. O foco principal será o estudo da eficiência de bioadsorventes na remoção de Pb, Cd e Ni de efluentes industriais. Para isto, é feita uma análise comparativa utilizando as bases de dados Scielo, Elsevier, Biblioteca Nacional Brasileira de Teses e Dissertações (BDTD) e Google Scholar, utilizando-se de trabalhos pertinentes ao tema desta revisão.

Busca-se compreender a eficiência do carvão proveniente de biomassa em diferentes condições físico-químicas, tais como variações de temperatura e pH, além de diferentes fontes e métodos para a produção do bioadsorvente, e a partir disto compreender a viabilidade de seu uso, bem como as suas condições ótimas para a remoção de metais.

4 BIOADSORÇÃO

A bioadsorção é um método que tem chamado atenção ultimamente. O baixo custo, além de alta eficiência na remoção de uma série de substâncias tóxicas têm motivado estudos acerca de diferentes fontes de bioadsorventes. Além disso, o processo apresenta outras vantagens, como uma menor quantidade requerida de bioadsorvente, menor produção de biomassa destinada à um tratamento final e possibilidade de atuar em um sistema sem alimentação de nutrientes (HE e CHEN, 2014).

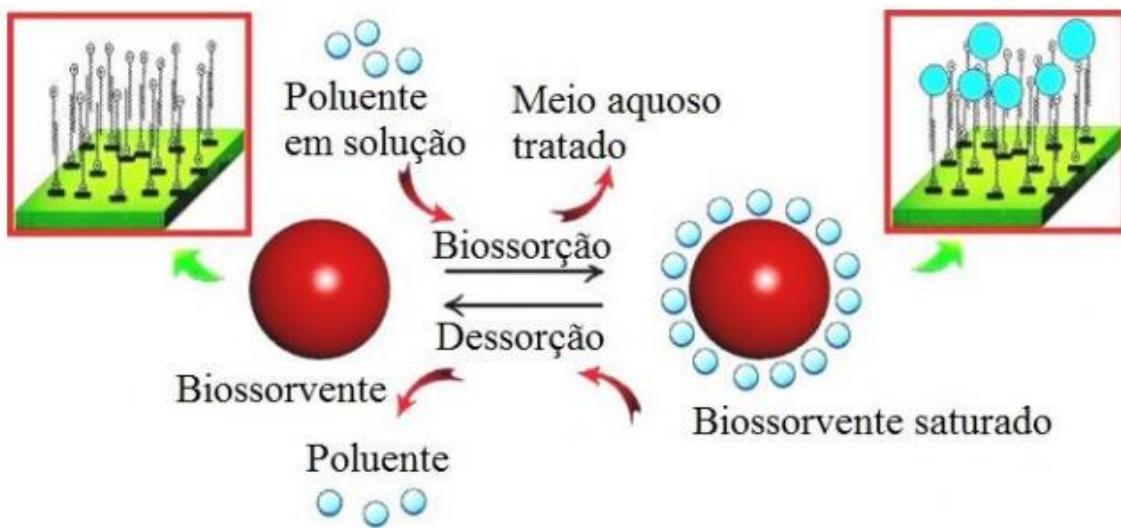
Neste método, biomateriais ou biopolímeros são aplicados como adsorventes. De acordo com He e Chen (2014), o método começou a chamar atenção por volta de 1970, quando foi observado que elementos radioativos (metais pesados inclusos) se concentravam em diversas algas. A partir de então, cientistas despertaram o interesse no estudo da capacidade adsorptiva de outros materiais naturalmente disponíveis.

Além da bioacumulação usando células vivas, a biossorção é uma via físico-química que permite que certas biomassas de origem biológica acumulem metais pesados passivamente, ligando-os à sua estrutura celular (FOMINA e GADD, 2014). O processo acumulativo é possível através de uma série de diferentes tipos de interações envolvendo a ligação de íons aos grupos funcionais disponíveis na superfície externa do sorvente. Os grupos funcionais importantes são carboxila, hidroxila, sulfato, fosfato e grupos amina (HE e CHEN, 2014). Este processo é muito eficiente considerando que é uma operação simples independente de energia e não requer nutrientes adicionais (WANG e CHEN, 2009).

As interações físicas podem ocorrer através de forças de Van der Walls, como descrito no Capítulo 5.1, enquanto as químicas podem ocorrer através dos processos complexação, quelação, coordenação, troca iônica, precipitação e redução (RAZZAK et al., 2022).

Além dos benefícios relacionados à capacidade adsorptiva dos materiais de origem natural, existe também a possibilidade de reuso, a partir de processos de dessorção. A Figura 8 ilustra o processo de adsorção e dessorção, onde os poluentes são fixados na superfície das partículas de adsorventes até sua saturação, e partir da variação de condições físico-químicas, a ligação é quebrada e o poluente retorna ao efluente inicial, caracterizando o processo dessortivo, garantindo a possibilidade de reuso do bioadsorvente.

Figura 8 – Esquematização do funcionamento do processo de bioassorção e dessorção.



Fonte: Medhi *et al.*, 2020.

A biomassa que será utilizada como adsorvente é transformada em carvão vegetal através de processos de transformação. Segundo Ye *et al.* (2015), é possível a aplicação de processos termoquímicos, tais como pirólise, combustão e gaseificação. Após esta transformação, é ainda possível a aplicação de processos de ativação deste carvão, visando o aumento da porosidade de sua superfície. De acordo com Ries e Silveira (2019), podem ser utilizados meios químicos ou físicos para conversão do carvão vegetal em carvão ativado.

Al-Qodah *et al.* (2017), cita ainda outras vantagens da aplicação de bioadsorventes, como o fato da bioadsorção ser ecológica, o material necessário estar disponível localmente, possibilidade de uso de materiais seletivos, remoção de metais pesados independente de sua toxicidade, não produção de compostos tóxicos secundários, implementação simples e disponibilidade de bioproductos de baixo custo que podem ser aplicados no processo.

É importante lembrar, no entanto, que uma série de fatores influenciam a eficiência do processo, como o pH, temperatura, concentração inicial do poluente, quantidade inicial do adsorvente, tempo de contato, velocidade de agitação e superfície disponível da biomassa (RIBAS e SILVA, 2022). Na Tabela 4, é possível verificar as considerações acerca da influência de cada um destes fatores no processo adsorptivo:

Tabela 4 – Considerações acerca dos principais fatores que influenciam o processo de adsorção.

Fatores	Considerações
pH	<ul style="list-style-type: none"> • Alteração na carga superficial do bioadsorvente; • Influência na disponibilidade de grupos funcionais na superfície do bioadsorvente utilizado; • Alteração da estrutura do material bioadsorvente;
Concentração inicial do poluente	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidade de biossorção aumenta com o aumento da concentração de poluentes até atingir um valor de saturação; • Capacidade de remoção diminui com o aumento da concentração de poluentes pela diminuição de sítios ativos disponíveis na superfície da biomassa.
Quantidade inicial do bioadsorvente	<ul style="list-style-type: none"> • Em concentrações baixas do bioadsorvente, a quantidade de metal adsorvido por unidade de peso é alta; • Em concentrações altas a quantidade de metal adsorvido por unidade de peso é baixa; • A menor proporção de adsorvato para sítio de interação faz com que fiquem desocupados alguns espaços na superfície da biomassa
Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato através da camada limite externa e dos poros internos do bioadsorvente, devido à diminuição da viscosidade da solução. • A efetividade da adsorção geralmente aumenta com o aumento da temperatura; • Porém existem estudos com compostos orgânicos em que se observa o comportamento oposto;
Tempo de contato	<ul style="list-style-type: none"> • Cada tipo de bioadsorvente e de poluente, nas combinações possíveis, possui um tempo requerido de máxima adsorção; • A taxa de biossorção é alta na primeira hora devido à presença de vacâncias na superfície da biomassa, porém começa a diminuir com o aumento da porcentagem de saturação por poluentes remanescentes na solução.
Velocidade de agitação	<ul style="list-style-type: none"> • Um aumento da velocidade de agitação garante uma menor resistência à transferência de massa, aumentando a capacidade de biossorção; • Uma velocidade moderada garante uma melhor homogeneidade para a suspensão com uma alta capacidade de biossorção, evitando danificações da biomassa; • Altas velocidades aplicadas provocam o fenômeno do vórtice, que resulta na perda de homogeneidade da suspensão e na diminuição do tempo de interação entre

o bioadsorvente e o poluente, diminuindo a eficiência do processo.

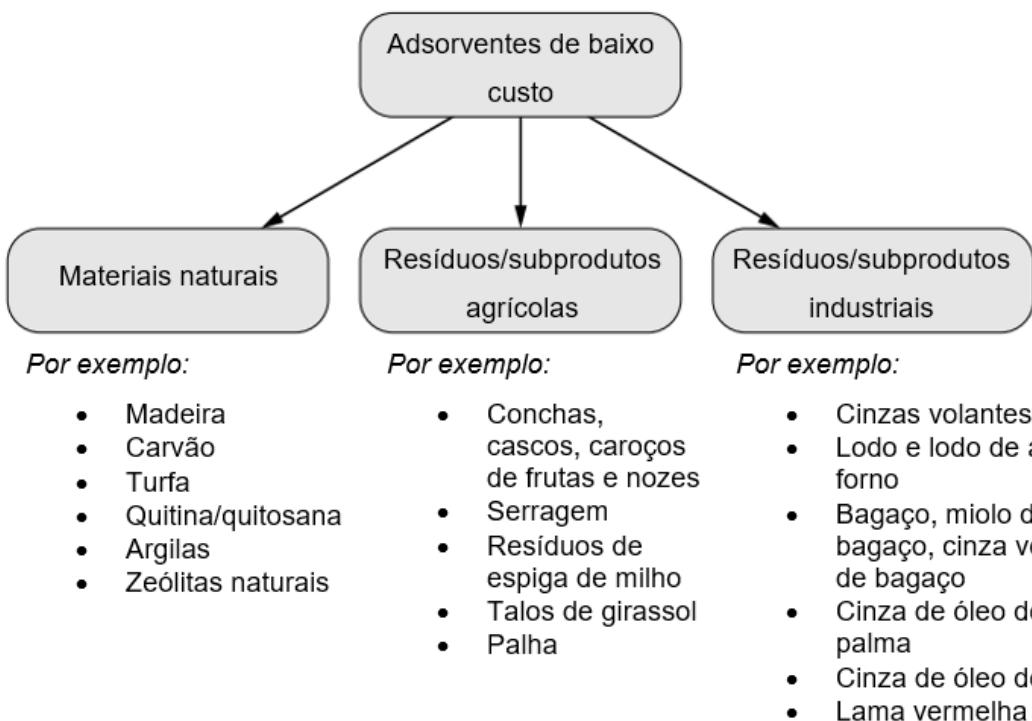
Superfície disponível da biomassa

- Possibilidade de modificação da superfície através de tratamentos físico-químicos;

Fontes: RIBAS e SILVA (2022); Nascimento *et al.*, (2021); Ries e Silveira (2019).

Dentre os tipos de biomateriais usados para obtenção de biocarvão, podem ser citados resíduos agrícolas (YE et al., 2015), subprodutos industriais (RAZAAK et al., 2022), e absorbentes microbianos (RAZAAK et al., 2022), como fungos, algas e bactérias. Algumas opções de adsorventes de baixo custo podem ser observadas na Figura 9, classificadas segundo sua origem.

Figura 9 – Adsorventes de baixo custo.



Fonte: Adaptado de WORCH (2012).

No que se refere a principal desvantagem da bioadsorção, pode-se citar à saturação da biomassa, ou seja, quando todos os sítios ativos estão ocupados é necessário realizar a dessorção do íon metálico, ou substituir a biomassa

(AHLUWALIA; GOYAL, 2007). Além disso, a maior parte dos estudos realizados até então tem focado na análise de sistemas em escala laboratorial.

É possível verificar então que a definição de um sistema de processo adsorptivo com o uso de bioadsorventes é complexa, onde uma série de parâmetros dita a eficiência da remoção dos poluentes. Desta forma, este trabalho visa realizar uma comparação entre diferentes estudos de meios adsorptivos utilizados na remoção de metais pesados.

Para isto, foram selecionados os resultados de 4 trabalhos experimentais publicados para cada um dos metais foco deste trabalho: Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Níquel (Ni). Uma análise comparativa foi então feita, possibilitando a seleção do melhor método e pode ser verificada nos capítulos 6.1, 6.2 e 6.3.

A partir desta avaliação, é possível identificar os parâmetros de operação ideais para cada método, podendo assim direcionar futuros pesquisadores sobre as condições mais adequadas para a realização de novos estudos, bem como a seleção de métodos com maior potencial de experimentação em maiores escalas.

4.1 ESTUDO DE REMOÇÃO DO CHUMBO

Tabela 5 – Condições experimentais e resultados obtidos em estudos experimentais de bioadsorção de efluentes contaminados com Pb.

Bioadsorvente	Conc. do bioadsorvente [g/L]	Conc.inicial do metal [mg/L]	Tempo de contato [h]	pH	Agitação [rpm]	Temperatura [°C]	Modelo de Isoterma	Capacidade máxima do bioadsorvente [mg/g]	Eficiência máxima de remoção [%]	Referência
Casca de amendoim	40	1000	1	5	120	Não informado	Langmuir	17,2	>90	Lima <i>et al.</i> (2020)
Endocarpo do açaí	20	10	1	5	200	25	Freundlich	16,173	>80	Gonçalves Jr <i>et al.</i> (2018)
Resíduo de chá (<i>Camellia sinensis</i>)	10	100	0,033	4	150	20	Langmuir	1,197	97,97	Çelebi, Gok e Gok (2020)
Compósito de quitosana e biocarbão enxertado com poli(ácido acrílico)	3,3	400	18	3	180	25	Langmuir	476,19	>90	Zhang <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Autoria própria a partir de dados obtidos por Lima *et al.* (2020), Gonçalves *et al.* (2018), Çelbic, Gok e Gok (2020) e Zhang *et al.* (2020).

Lima *et al.* (2020) realizaram um estudo acerca da capacidade adsorptiva de cascas de amendoim e tangerina na remoção de íons Pb²⁺ de solução contaminada. A matéria-prima foi utilizada naturalmente, sem a utilização de tratamento químico prévio, lavada, seca em estufa e triturada em partícula de tamanho médio de 0,80 mm. Já quanto ao adsorvado, foi utilizada uma solução inicial de 2000 ppm com nitrato de chumbo (II), diluída em concentrações de até 100 ppm para estudo do equilíbrio. O sistema foi preparado utilizando 1,0 g da biomassa em 25 ml da solução contendo o adsorvente, agitados à 120 rpm durante 60 minutos, ajustando o sistema final para pH 5. As análises resultaram numa remoção acima de 90% para os bioadsorventes estudados.

Gonçalves *et al.* (2018) estudaram a eficiência de remoção de metais pesados utilizando o endocarpo do açaí como bioadsorvente. As soluções analisadas foram artificialmente contaminadas com nitrato de chumbo. Foram analisados: os efeitos da variação de pH (4, 5 e 6); da concentração inicial do metal estudado (5 a 200 mg/L); análise das isotermas a partir de modelos diversos; influência da variação de temperatura (15 a 55 °C). A análise dos resultados obtidos indica uma remoção semelhante para todos os pHs analisados; a melhora da adsorção com o tempo, atingindo um equilíbrio dinâmico a partir de 60 minutos; melhor linearização com o uso do modelo de Freundlich ($R^2 = 0,979$); e uma melhor capacidade adsorptiva à 15 °C.

Çelebik, Gok e Gok (2020) estudaram o efeito adsorptivo de resíduos de chá em solução contaminada com metais pesados. A análise da capacidade adsorptiva foi conduzida a partir da variação e análise de uma série de efeitos, sendo estes: pH (2-6); concentração do bioadsorvente (0,1 - 5 g); tempo de contato (1 - 150 minutos); temperatura (20-40 °C).

A partir dos experimentos realizados, foi possível observar uma melhor eficiência adsorptiva num pH 4; relação diretamente proporcional entre a concentração de bioadsorvente e a eficiência de remoção, chegando à 98,03% num pH fixo 5 e 30 minutos de reação. Na análise do tempo de contato, foi verificada que a maior parte da remoção ocorria nos primeiros 60 minutos, mantendo-se constante após este tempo, que foi considerado como ótimo. Já na análise da variação de tempo conduzida numa solução com concentração de 100 mg/L, não foram observadas alterações significativas, e visando a eficiência energética do processo, foi escolhido o ponto ótimo de 20 °C. Por fim, o estudo da isoterma foi realizado tendo o modelo de Langmuir

alcançado a melhor linearização ($R^2 = 0,997$), chegando-se então à uma capacidade máxima de 1,197 mg/g.

Zhang *et al.* (2020) estudaram a eficiência de remoção do chumbo utilizando um compósito de quitosana e biocarvão enxertado com poli(ácido acrílico). A capacidade adsorptiva foi determinada em experimentos utilizando 100 mg do adsorvente em 30 mL da solução contaminada com 200 mg/L de chumbo. O estudo de isotermas foi realizado com concentração do metal variando entre 0 e 400 mg/L, numa temperatura constante de 25 °C, após agitação da mistura à 180 rpm durante 15 horas. O estudo das isotermas foi realizado e a melhor linearização foi obtida pelo modelo de Langmuir ($R^2 = 0,999$), para o qual foi obtida uma capacidade de adsorção máxima de 476,19 mg/g.

4.2 ESTUDO DE REMOÇÃO DO CÁDMIO

Tabela 6 – Condições experimentais e resultados obtidos em estudos experimentais de bioadsorção de efluentes contaminados com Cd.

Bioadsorvente	Conc. do bioadsorvente [g/L]	Conc.inicial do metal [mg/L]	Tempo de contato [h]	pH	Agitação [rpm]	Temperatura [ºC]	Modelo de Isoterma	Capacidade máxima do bioadsorvente [mg/g]	Eficiência máxima de remoção	Referência
Biomassa viva de <i>Pseudomonas</i> sp. 375	1	13,34	0,5	7	Não informado	28	Freundlich	101,17 ± 1,81	74,99	Xu <i>et al.</i> (2020)
Casca de batata queimada	6,6	250	0,5	3	4200	25	Langmuir	239,64	>99	El-Azazy <i>et al.</i> (2019)
Endocarpo do açaí	20	10	1	6	200	55	Langmuir	8,130	>90	Gonçalves <i>et al.</i> (2018)
Serragem de sicômoro modificada com aminotioureia quitosana (TMBC)	1,25	20	24	6	150	25	Langmuir	93,72	84	Li <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Autoria própria a partir de dados obtidos por Xu *et al.* (2020), El-Azazy *et al.* (2019), Gonçalvez (2018) e Li *et al.* (2018).

Xu *et al.* (2020) estudaram a eficiência de adsorção de *Pseudomonas* sp. 375, de ambas as biomassas viva e não-viva, na remoção de íons de Cd²⁺, contido em amostras coletadas no Laboratório de Microbiologia Agrícola da Universidade Agrícola Huazhong em Wuhan, na China. O estudo foi realizado em bateladas, analisando diferentes concentrações de íons Cd²⁺ em frascos de 50 mL contendo 20 mL da solução contaminada. Foram analisados os efeitos do pH (4, 5, 6, 7 e 8), tempo de contato (5 a 300 minutos) e concentração inicial (0,25 a 3 mM), mantidos à temperatura de 28°C e agitados à 180 rpm. Após a análise dos resultados, foi observada a capacidade máxima de adsorção num pH 7, alcance de equilíbrio após cerca de 150 minutos de contato, e um aumento da capacidade de biossorção com o declínio da concentração de Cd, antes de atingir a saturação. Foram utilizados ambos os modelos de Langmuir e Freundlich para o estudo da isoterma, porém a linearização mais adequada foi alcançada pelo modelo de Freundlich ($R^2=0,9889$) para biomassa viva, segundo o qual a capacidade máxima de adsorção é de $101,17 \pm 1,81$ mg/g.

El-Azazy *et al.* (2019) estudaram a eficiência da casca de batata crua (RPP) e da casca de batata queimada (BPP) na remoção de metais pesados. A solução artificial contendo metais pesados (Cu, Zn, Ni, Cd, Fe, Pb, Co, and La) foi preparada a partir de água deionizada numa concentração de 250 ppm. As soluções contendo adsorvente com concentrações variando entre 0,1 e 0,5 g, foram agitadas por 30 minutos à 4200 rpm. O pH de todas as amostras foi variado entre 3 e $9 \pm 0,20$ utilizando soluções à 2% de HCl e NaOH. A partir da análise dos resultados, foi possível observar que mais de 95% do Cd era consumido nos primeiros 5 minutos de contato. O sistema alcançou o equilíbrio por volta de 3 horas. Quanto a análise das isotermas, foi obtida melhor linearização no modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9954$). As condições ótimas de operação podem ser observadas na Tabela 6.

Gonçalves *et al.* (2018) estudaram a eficiência de remoção de metais pesados utilizando o endocarpo do açaí como bioadsorvente. As soluções analisadas foram artificialmente contaminadas com nitrato de chumbo. Foram analisados: os efeitos da variação de pH (4, 5 e 6); da concentração inicial do metal estudado (5 a 200 mg/L); análise das isotermas; influência da variação de temperatura (15 a 55 °C). A análise dos resultados obtidos indica uma remoção ótimo num pH 6; a melhora da adsorção com o tempo, atingindo um equilíbrio dinâmico a partir de 60 minutos; melhor linearização com o uso do modelo de Langmuir ($R^2 = 0,990$); e uma melhor capacidade adsorptiva à 55 °C.

Li *et al.*, (2018) estudaram a capacidade adsorptiva de biocarvão magnético modificado com aminotioureia quitosana (TMBC) em experimentos em batelada. A biomassa utilizada foi a partir da serragem de sicômoro, coletada numa fábrica de tambores. A serragem foi imersa em solução de FeCl_3 (1 L, 0,1 mol/L) durante 24 horas, e posteriormente seca em forno à 80 °C. Em seguida, pirolisada à 500 °C sob fluxo contínuo de nitrogênio (N_2). 5 g do biocarvão foram dissolvidos em 500 mL de ácido acético 2% v/v, e a mistura foi agitada até a obtenção de solução transparente. Foi então adicionado 3,2 g de tiossemicarbazida e a solução foi agitada até que a mistura se tornasse límpida. Após 2 horas, 20 mL de solução de formaldeído (37-40%) foi adicionado, e mais uma vez a mistura foi agitada durante 5 horas, à temperatura ambiente até obtenção de solução semelhante à um gel. A mistura foi neutralizada a partir da adição de NaOH, o precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada e etanol, e seco à vácuo por 4 horas. O sólido resultante foi moído em partículas de 0,15 mm e armazenado, obtendo-se assim o TMBC.

Os experimentos de adsorção foram preparados sob agitação de 150 rpm e analisados após filtração em espectrômetro de absorção atômica. Alguns fatores foram variados para análise de influência no sistema, sendo estes: pH (3-7); tempo de contato (0,25; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 12 e 24 horas, à 298 K, em soluções contendo 0,25 g de TMBC em 200 mL de solução contaminada com Cd numa concentração de 20 mg/L); variação da concentração de cádmio à temperatura constante (10-500 mg/L). Por fim, além da solução artificialmente contaminada, foram também utilizadas amostras de efluentes coletados numa mina de ferro abandonada da China, contendo diversos metais, dentre eles, 4,9 mg/L de Cd num pH de 3,86.

A análise dos resultados obtidos indicou uma melhora da capacidade adsorptiva com o aumento do pH, sendo o valor ótimo 7; uma adsorção eficiente após 2 horas de contato, com um equilíbrio estabelecido após cerca de 6 horas; influência positiva na capacidade adsorptiva com o aumento da concentração inicial do metal, analisados à temperatura constante (melhor linearização obtida pelo modelo de Langmuir, com R^2 superior em todas as temperaturas estudadas). Na análise de adsorção feita com efluente de mina, foi obtida uma eficiência de remoção de quase 100% para Cd (II), Pb (II) e Cu (II), 75,31 % para Mn (II), mas uma afinidade bastante inferior para Zn (II), Fe (III) e Al (III), com uma eficiência de remoção variando entre 23,26-7,63%.

4.3 ESTUDO DE REMOÇÃO DO NÍQUEL

Tabela 7 – Condições experimentais e resultados obtidos em estudos experimentais de bioadsorção de efluentes contaminados com Ni.

Bioadsorvente	Conc. do bioadsorvente [g/L]	Conc.inicial do metal [mg/L]	Tempo de contato [h]	pH	Agitação [rpm]	Temperatura [ºC]	Modelo de Isoterma	Capacidade máxima do bioadsorvente [mg/g]	Eficiência máxima de remoção [%]	Referência
Casca de <i>Pachira aquática</i> Aubl	20	70	3	5	150	90	Freundlich	5,65	99	Nascimento <i>et al.</i> , (2021)
Casca de limão	5	100	3	5	200	25	Langmuir	36,74	100	Villen-Guzman <i>et al.</i> , (2019)
Resíduo de chá (<i>Camellia sinensis</i>)	20	100	0,5	4	150	20	Langmuir	1,457	82	Çelebi, Gok e Gok (2020)
Sementes de Tâmara	6	50	0,5	7	150	20	Freundlich	40,8	90	Elkhaleefa <i>et al.</i> , (2020)

Fonte: Autoria própria a partir de dados obtidos por Nascimento *et al.* (2021), Villen-Guzman *et al.* (2019), Çelebi, Gok e Gok (2020) e Elkhaleefa *et al.* (2020)

Nascimento *et al.* (2021) estudaram a eficiência da casca de *Pachira aquática* como bioadsorvente em ensaios em batelada. O planejamento experimental consistiu na análise de quatro variáveis independentes variando em três valores diferentes, sendo estes: temperatura (30, 40 e 50 °C), pH (3, 5 e 7), massa de bioadsorvente (0,1; 0,3 e 0,5 g); e massa de adsorvato (10, 30 e 50 mg/L), totalizando 19 ensaios. Os ensaios foram realizados em frascos de Erlenmeyer de 125 mL contendo 25 mL da solução contendo Cd⁺² e a massa de adsorvente, agitados à 150 rpm na temperatura definida. Após a análise dos resultados, foi possível verificar eficiências de remoção satisfatórias. Quanto a influência dos parâmetros estudados, foi possível verificar que os melhores resultados foram obtidos quando o pH e a concentração de adsorvato estavam mais altos, dentre os níveis estudados. Já quanto aos pontos de temperatura, foi observada variação pouco significativa para o níquel. Desta forma, visando a eficiência energética do processo, é adequada a realização de experimentos na menor temperatura, sendo esta 30°C. No estudo do tempo de contato, foi possível observar um ponto alcançado após 180 minutos, e o alcance do equilíbrio aos 300 minutos. A análise de isotermas foi conduzido variando a concentração do adsorvato entre 10-100 mg/L, em contato com 0,5 g do bioadsorvente num intervalo de 180 minutos. Foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, e o modeo de Freundlich apresentou melhor linearização ($R^2 = 0,922$), segundo o qual a capacidade adsorptiva máxima é de 5,65 mg/g.

Villen-Guzman *et al.*, (2019) estudaram a capacidade adsorptiva da casca de limão na remoção de íons de Ni (II) em solução contaminada em experimentos em batelada. A biomassa foi lavada e seca à 60 °C até atingir peso estável, moído em partículas entre 1,25 e 2 mm, e separadas segundo tamanho de partícula. 4 g da amostra foram imersas em 100 mL de diferentes soluções a 0,1 M de HNO₃, HCl, H₃PO₄, NH₃, CaCl₂, CaCl₂ e NaOH durante 6 horas, a 30 °C, e então secas e lavadas com água destilada até obtenção de pH neutro. Por fim, o sólido foi seco em forno à 60 °C até obtenção de peso estável. A solução de estudo foi artificialmente contaminada com NiCl₂.6H₂O.

O experimento de adsorção foi realizado utilizando 25 mL da solução contaminada com diferentes concentrações do metal, numa temperatura de 25 °C, com diferentes tempos de contato e agitados à 200 rpm. O efeito de diferentes parâmetros foi estudado a partir de sua variação, sendo estes: tempo de contato (foi conduzido em solução contaminada em concentração de 100 mg/L e pH 5); pH

(variação de 2-6, em solução contaminada em concentração de 100 mg/L); dosagem de bioadsorvente (variação de 1-20 g/L, sob condições ótimas); cinética (variação de 25 a 100 mg/L da solução contaminada); estudo isotérmico (variação de 5 a 500 mg/L da concentração de Ni (II) à temperatura constante de 25 °C); temperatura (variação de 20-45 °C).

A partir dos experimentos conduzidos, foi possível resultados cruciais na compreensão do comportamento adsorptivo do sistema. No estudo da variação de tempo, o efeito adsorptivo apresentou bons resultados após 1 hora, atingindo equilíbrio após 3 horas; a capacidade adsorptiva foi beneficiada com o aumento de pH, chegando ao seu melhor resultado num pH 6. Quanto aos pré-tratamentos realizados, o que apresentou melhor eficiência de remoção dos íons de Ni (II) foi a biomassa tratada com NaOH, seguida de NH₃.

Para a dosagem de bioadsorvente, foi verificado um aumento na capacidade adsorptiva com o aumento da dosagem, como esperado, atingindo uma remoção de 100% com uma dose de 5 g/L do bioadsorvente. O excesso da dosagem, no entanto, provocou a aglomeração das partículas, causando a redução da área superficial de adsorvente. Por fim, foi também conduzido o estudo de isotermas onde a melhor linearização foi alcançada pelo modelo de Langmuir ($R^2 = 0,992$), pelo qual foi calculado uma capacidade de adsorção máxima de 36,74 mg/g.

Çelebik, Gok e Gok (2020) estudaram o efeito adsorptivo de resíduos de chá em solução contaminada com metais pesados. A análise da capacidade adsorptiva foi conduzida a partir da variação e análise de uma série de efeitos, sendo estes: pH (2-6); concentração do bioadsorvente (0,1 - 5 g); tempo de contato (1 - 150 minutos); temperatura (20-40 °C).

A partir dos experimentos realizados, foi possível observar uma melhor eficiência adsorptiva num pH 4; relação diretamente proporcional entre a concentração de bioadsorvente e a eficiência de remoção, chegando à 76% num pH fixo 5 e 30 minutos de reação. Na análise do tempo de contato, foi verificada que a maior parte da remoção ocorria nos primeiros 60 minutos, mantendo-se constante após este tempo, que foi considerado como ótimo. Já na análise da variação de tempo conduzida numa solução com concentração de 100 mg/L, não foram observadas alterações significativas, e visando a eficiência energética do processo, foi escolhido o ponto ótimo de 20 °C. Por fim, o estudo da isoterma foi realizado e a melhor linearização foi

alcançada pelo modelo de Langmuir ($R^2 = 0,997$), chegando-se então à uma capacidade máxima de 1,457 mg/g.

Elkhaleefa *et al.* (2020) estudaram o efeito adsorptivo das sementes de tâmara na remoção de íons de Ni (II) de soluções aquosas contaminadas. Os experimentos de adsorção foram conduzidos operando em diferentes condições de pH (1-11), tempo de contato (5-60 minutos), dose de adsorvente (1,0 – 10 g/L) e temperatura (20 – 50 °C). A partir dos experimentos realizados, foi observado que o processo foi beneficiado com o crescimento do pH até o valor 7, acima disso a eficiência de remoção se mantém constante. A massa de adsorvente beneficiou o processo entre 0,05 e 0,3 g, devido à diminuição da área da área de superfície em concentrações muito altas do sorvente. Para os tempos de contato analisados, o tempo ótimo foi de 30 minutos. Quanto à temperatura, foi verificada a diminuição da eficiência com o seu aumento, o que pode ser explicado pelo possível dano aos sítios ativos da superfície de bioadsorventes sob altas temperaturas. Por fim, a análise de isotermas foi feita, segundo a qual a melhor linearização foi obtida pelo modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9981$), a partir do qual foi obtido 40,8 mg/g.

4.4 ESTUDO DOS MATERIAIS EXPOSTOS

Os estudos experimentais aqui expostos permitem a compreensão do processo de definição dos parâmetros que influenciam o processo de bioadsorção, bem como elucidam a sua eficiência.

A partir da análise dos dados dos trabalhos selecionados, foi possível confirmar a tendência do comportamento esperado no processo segundo a variação de alguns dos fatores estudados.

Para o pH, um dos fatores que mais influenciam o processo adsorptivo, é possível verificar que para todos os estudos apresentados foi escolhido um ponto ótimo ácido, sendo mais comum a escolha de um pH entre 4 e 6. Isto ocorre porque em sistemas básicos o íon metálico é precipitado, inviabilizando sua ligação aos sítios ativos presentes na superfície do bioadsorvente.

A concentração do bioadsorvente também é um fator de grande influência no processo. Embora o aumento da concentração beneficie a bioadsorção devido ao

aumento da superfície de contato, consequentemente o aumento de sítios ativos disponíveis, como confirmado nos estudos citados, seu uso em excesso pode provocar a aglomeração de partículas, causando o efeito inverso.

No que se refere ao tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, houve um grande intervalo entre os pontos ótimos, podendo variar entre 2 minutos até 18 horas. No entanto, para a maioria dos casos estudados, a maior parte dos íons metálicos foram adsorvidos na primeira hora de contato do sistema.

Entre as variações feitas para a temperatura, em muitos dos sistemas não foi observada influência significativa com seu aumento, e em alguns casos, como das sementes de tâmara e casca de *Pachira aquática*, foi relatada a queda de suas capacidades adsorptivas com o aumento da temperatura. Logo, é possível concluir que este não é um dos fatores mais influentes, podendo ser escolhidas temperaturas mais amenas visando a eficiência energética do processo.

Quanto a concentração inicial do metal, existe uma influência positiva no aumento da dose até que o bioadsorvente presente no sistema fique saturado. Já o fator velocidade de rotação, embora seja comumente citado, não teve sua influência discutida nos trabalhos.

Assim, é possível então verificar na Tabela 8 os métodos que obtiveram melhores resultados para cada um dos metais aqui estudados. Importante salientar que apenas no estudo Zhang *et al.* (2020) foi realizado um pré-tratamento do biomaterial antes dos estudos adsorptivos, sendo verificada uma capacidade máxima adsorptiva satisfatória para todos os materiais.

Tabela 8 – Melhores métodos de remoção por bioassorção encontrados para cada um dos metais estudados.

Metal	Bioadsorvente	Modelo de Isoterma	Capacidade máxima do bioadsorvente [mg/g]	Eficiência máxima de remoção [%]	Referência
Chumbo	Compósito de quitosana e biocarvão enxertado com poli(ácido acrílico)	Langmuir	476,19	>90	Zhang <i>et al.</i> (2020)
Cádmio	Casca de batata queimada	Langmuir	239,64	>99	El-Azazy <i>et al.</i> (2019)

Níquel	Sementes de tâmara	Freundlich	40,8	90	Elkhaleefa et al. (2020)
---------------	--------------------	------------	------	----	--------------------------

Fonte: autoria própria baseada nos resultados obtidos por Zhang *et al.* (2020), El-Azazy *et al.* (2019) e Elkhaleefa *et al.* (2020).

5 CONCLUSÃO

A partir dos artigos selecionados, foi possível verificar a importância de controle dos fatores que influenciam o processo adsorptivo, e como essa influência se deu em cada caso. Para a maioria dos casos, a influência seguiu o esperado pela literatura. No entanto, houve uma exceção, no caso da temperatura, que em quase todos os casos não surtiu efeito positivo com seu aumento, escolhendo-se assim uma temperatura mais amena visando a eficiência energética do processo.

Dentre os bioadsorventes expostos, apenas no estudo de Zhang *et al.* (2020) foi realizado um pré-tratamento do biomaterial antes dos estudos adsorptivos. Isto significa que o método bioadsorptivo é eficiente e viável, do ponto de vista econômico, além de possibilitar a melhoria da eficiência do método a partir de tratamentos físico-químicos para ativação da biomassa escolhida.

Após o uso dessa biomassa até o esgotamento de sua capacidade adsorptiva, após operações de dessorção e seguinte reutilização, é possível descartá-la, após a dessorção dos íons metálicos, em aterros industriais, ou também a incinerar.

Para futuros estudos, é aconselhável a aplicação e análise da eficiência do método em maiores escalas, possibilitando a sua compreensão enquanto atua sob fluxo contínuo, bem como o aprofundamento do entendimento quanto a variação de velocidade rotação do sistema. É importante também a análise de eficiência do método no tratamento de efluentes contaminados com mais que um tipo de íon metálico e em maiores concentrações, tais como indústrias de baterias, mineração e galvanização. Além disso, é necessário compreender a viabilidade desta aplicação em escala industrial dos pontos de vista econômico e financeiro.

REFERÊNCIAS

- ABIHPEC. **Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos.** São Paulo, 2012. Disponível em: <https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2012/07/higiene.pdf>. Acesso em: 11 de janeiro de 2022.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces.** New York: Wiley, 1997.
- AHLUWALIA, S.S., GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresour. Technol.** 98, 2243–225, 2007.
- ALMEIDA, C. A. P. Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005. 179 f. **Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.**
- AL-QODAH, Z., YAHYA, M.A., AL-SHANNAG, M. On the performance of bioadsorption processes for heavy metal ions removal by low-cost agricultural and natural by-products bioadsorbent: a review. **Desalin. Water Treat.** 85, 339–35., 2017.
- ALVAREZ-AYUSO, A. E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating wastewaters using zeolites. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4855-4862, 2003.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for Nickel.** Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2005. Available in: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles>. Acesso em 02 de abril de 2023.
- AZEVEDO, Fernandes B.; BARROS, Furieri, L.; PEÇANHA, F. M.; WIGGERS, G. A.; VASSALO, Frizera P.; SIMÕES, Ronacher M., et al. (2012). Toxic effects of mercury on the cardiovascular and central nervous systems. **Biomed. Res. Int.** 2012.

BARAKAT, M. A. New Trends In Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, 4, 361–377. 2011.

BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N.K. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications, **Elsevier**, Amsterdam, 2015.

BENATTI, C. T.; TAVARES, C. R. G.; LENZI, E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 9, p. 504-511, 2009.

BILAL, M. et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 322-333, 2013.

BIONDI C M. Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. 2010, 67f. **Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Ciências do Solo. Universidade Federal Rural de Pernambuco**, Recife, 2010.

BOSCH, A.C., O'NEILL, B., SIGGE, G.O., KERWATH, S.E.; HOFFMAN, L.C. Heavy metals in marine fish meat and consumer health: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, vol. 96, no. 1, pp. 32-48, 2016.

BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**. São Paulo, v.31, n.2, p.394-400, 2008.

BRASIL. **Lei Federal Nº 9.065, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9605.htm. Acesso em janeiro de 2023.

BRASIL. **Lei Federal Nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Disponível em:

https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm. Acesso em 11 de janeiro de 2023.

BRASIL. Ministério da Economia. **Níquel**. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução **CONAMA Nº 430**, de 13 de maio de 2011.

CANTUARIA, M.L.; ALMEIDA NETO, A. F.; NASCIMENTO, E. S.; VIEIRA, M. G. A. **Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation**. Journal of Cleaner Production, 2015.

CARVALHO, Pedro S. L.; MESQUISTA, Pedro P. D.; OGANDO, Laura D.; OLIVEIRA, Romualdo P.; ARAÚJO, Elizio, D. G. Panorama e tendências do mercado de níquel: estudo realizado em junho de 2015. **BNDES Setorial**, 42, p. 245-296, setembro, 2015.

CASAGRANDE, L., **Remoção de corante vermelho reativo 4B, utilizando como adsorvente palha de milho**, 2014.

ÇELEBI, Hakan; GOK, Gulden; GOK, Oguzahan. Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead (II), cadmium (II), nickel (II), and zinc (II) heavy metal ions. **Scientific Reports**, 2020.

CHEN, Q., LUO, Z., HILLS, C., XUE, G., TYRER. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. **Water Res.** 43, 2605–2614. 2009.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

COBBINA, S. J.; CHEN, Y.; ZHOU, Z.; WU, X.; ZHAO, T.; ZHANG, Z., et al. Toxicity assessment due to sub-chronic exposure to individual and mixtures of four toxic heavy metals. **J. Hazard. Mater.** 294, 109–120. 2015.

COLASSO, Camila. Toxicologia do cádmio: quais os cuidados que você deve ter? **Segurança Química**, 2020. Disponível em: <https://www.chemicalrisk.com.br/toxicologia-do-cadmio/>. Acesso em 17 de janeiro de 2023.

COLASSO, Camila. TOXICOLOGIA DO CHUMBO: SAIBA TUDO SOBRE OS RISCOS À SAÚDE E AS APLICAÇÕES DA SUBSTÂNCIA. **Chemical risk**, 2020. Disponível em: <https://www.chemicalrisk.com.br/toxicologia-do-chumbo/>. Acesso em: 02 de abril de 2023.

CONCEIÇÃO, Fabiano T.; SILVA, Mariana S. G.; MENEGÁRIO, Amauri A.; ANTUNES, Maria L. P.; NAVARRO, Guillermo R. B.; FERNANDES, Alexandre M.; DOREA, Caetano; MORUZZI, Rodrigo B. Precipitation as the main mechanism for Cd(II), Pb(II) and Zn(II) removal from aqueous solutions using natural and activated forms of red mud. **Environmental Advances**. 4, 10056, 2021.

COSTA, M. Review of arsenic toxicity, speciation and polyadenylation of canonical histones. **Toxicol. Appl. Pharmacol.** 375, 1–4. 2019.

CRU. Nickel market outlook: April 2015. London, 2015.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **J. Hazard. Mater.**, v 157, 220-229, 2008.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, jan./jul. 2006.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. **Dissertação de Mestrado em controle de qualidade, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**, Porto. 2005.

DORTZBACH, D., DE LÉIS, C. M., SARTOR, L. R., COMIN, J. J., BELLÍ FILHO, P. Acúmulo de Fósforo e Potássio em Solo Adubado com Dejetos Suínos Cultivado com Milho sob Sistema Plantio Direto. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, n. 2, p. 2847-2850, 2009.

DOS SANTOS, B. A. Compósito de zeólita A magnética sintetizada apartir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos. 2019. 100 f. **Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, 2019.

DOU, W.; ZHOU, Z.; JIANG, L.; JIANG, A.; HUANG, R.; TIAN, X.; ZHANG, W.; CHEN, D. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 518- 526, 2017.

DUFFUS, J.H. Heavy metals - A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EFOME, J.E.; RANA, D.; MATSUURA, T.; LAN, C.Q. Effects of operating parameters and coexisting ions on the efficiency of heavy metal ions removal by nano-fibrous metal-organic framework membrane filtration process, **Sci. Total Environ.** 674, 355–362, 2019.

EL-AZAZY, Marwa; EL-SHAFIE, Ahmed S.; ISSA, Ahmed A.; AL-SULAITI, Maetha Al-Sulaiti; AL-YAFIE, Jawaher; SHOMAR, Basem; AL-SAAD, Khalid. Potato Peels as an Adsorbent for Heavy Metals from Aqueous Solutions: Eco-Structuring of a Green Adsorbent Operating Plackett–Burman Design. **Hindawi**, v 2019, abr, 2019.

ELKHALEEFA, Abubakr; ALI, Ismat H.; BRIMA, Eid I.; ELHAG, A. B.; KARAMA, Babiker. Efficient Removal of Ni (II) from Aqueous Solution by Date Seeds Powder Biosorbent: Adsorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamics. **Processes**, 8(8), 1001, 2020.

EUA, 2019. Open Acess Government. **Water: The essencial global resource**. 16 de março de 2019. Disponível em: <https://www.openaccessgovernment.org/essential-global-resource/61578/>. Acesso de 26 de março de 2023.

FERREIRA JUNIOR, O. A. Saneamento Ambiental e Qualidade de Vida. 2017 Disponível em:
https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5458:oms-2-1-bilhoes-de-pessoas-nao-tem-agua-potavel-em-casa-e-mais-do-dobro-nao-dispoemde-saneamento-seguro&Itemid=839. Acesso em: 26 de março de 2023.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concep, definition and application. **Biore sour. Technol.** 2014.

FRAISSLER, G., JOLLER, M., MATTENBERGER, H., BRUNNER, T., OBERNBERGER, I. Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination. **Chem. Eng. Process. Process Intensif.** 48, 152–164. 2009.

FRANCO, A. F. T; SARRIA, N. V; VICTORIA, J. R. Performance of Novel Contact Stabilization Activated Sludge System on Domestic Wastewater Treatment. **Ingeniería y Universidad**, v. 19, n. 2, p. 253-266, 2015.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

FU, FENGLIAN e WANG, QI. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v 92, 07-418, 2011.

FULLER, W. H. Movement of selected Metals, Asbestos and Cyanide in Soil; Application to waste Disposal Problem. EPA – 600/12-7-020. **Solid and Hazardous waste Research Division**, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1977.

GAZWI, H. S. S.; YASSIEN, E. E. e HASSAN, H. M. Mitigation of lead neurotoxicity by the ethanolic extract of Laurus leaf in rats. **Ecotoxicol. Environ. Safe** 192, 110297. 2020.

GHASEMZADEH, G. et al. Applications of nanomaterials in water treatment and environmental remediation. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 8, n. 4, p. 471–482, 2014.

GHOSH, P.; SAMANTA, A.N.; RAY, S. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. **Desalination** 266, 213–217. 2011.

GIWA, A.; AHMED, M.; HASAN, S.W. Polymers for membrane filtration in water purification, **Polymeric Materials for Clean Water**, Springer, Cham, pp. 167–190, 2019.

GONÇALVES Jr, Affonso C.; SCHWANTES, Daniel; CAMPAGNOLO, Marcelo A.; DRAGUNSKI, Douglas C.; TARLEY, César R. T.; SILVA, Arthur K. S. Removal of toxic metals using endocarp of açaí berry as biosorbent. **Water Science & Technology**, 2018.

GONÇALVES, Darly Prado. Principais desastres ambientais no Brasil e no mundo. **Jornal da Unicamp**, edição web. São Paulo, 2017. Disponível em: <https://www.unicamp.br/unicamp/ju/noticias/2017/12/01/principais-desastres-ambientais-no-brasil-e-no-mundo>. Acesso em 11 de janeiro de 2023.

GONZALEZ, Karina. Toxicologia do Níquel. **Revista Intertox de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade**, v. 9, n. 2, p. 30-54, junho, 2016.

GROTT, S.C.; HARTMANN, B.; SILVA FILHO, H. H.; FRANCO, R.M.B. GOULART, J.A.G. Detecção de cistos de Giardia spp. e oocistos de Cryptosporidium spp. na água bruta das estações de tratamento no município de Blumenau, SC, Brasil. **Rev. Ambient. Água**. 11(3), pp : 689- 701. 2016.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: **Processos de separação com membranas**. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

HASHIM, M. A. et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2355-2388, 2011/10/01/ 2011. ISSN 0301-4797. 2011.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, 160, 67–78, 2014.

HE, Z.; GAO, F.; SHA, T.; HU, Y.; HE, C. Isolation and characterization of a Cr(VI)-reduction Ochrobactrum sp. strain CSCr-3 from chromium landfill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 869–873, 2009.

HILL, M. K. **Understanding Environmental Pollution.** 3a ed. New York, EUA: Cambridge University Press, 2010, 585 p.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources. **Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3-4, p. 171-193, ago./ago. 1999.

HOSSEINI, S. S.; NAZIF, A.; ALAEI SHAHMIRZADI, M. A.; ORTIZ, I. Fabrication , tuning and optimization of poly(acrilonitrile) nanofiltration membranes for effective nickel and chromium removal from electroplating wastewater. **Sep. Purif. Technol.** 187, 46-59, 2017.

HOSSEINI, S.S.; BRINGAS, E.; TAN, N.R.; ORTIZ, I.; GHAHRAMANI, M.; ALAEI SHAHMIRZADI, M.A. Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: a review, **J. Water Process Eng.**, 9, 78–110, 2016.

HUANG, D. L.; HU, C.; ZENG, G.; CHENG, M.; XU, P.; GONG, X.; XUE, W. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of The Total Environment**, v. 574, p. 1599-1610, 2017.

HUANG, Y.; WU, D.; WANG, X.; HUANG, W.; LAWLESS, D.; FENG, X. Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polimer-enhanced ultrafiltration and flocculation. **Sep. Purif. Technol.** 158, 124-136, 2016.

IBRAHIM, Y.; NADDEO, V.; BANAT, F.; HASAN, S.W. Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin(IV) oxide (SnO₂) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions, **Sep. Purif. Technol.**, v 250, 2020.

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. Chemistry and Human Health Division Clinical Chemistry Section, Commission on Toxicology. "HEAVY METALS"— A MEANINGLESS TERM? **IUPAC**, Pure and Applied Chemistry 74, 793–807. Reino Unido, 2002. Disponível em: <http://old.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7405x0793.pdf>. Acesso em 13 de janeiro de 2023.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, set./out. 2004.

JIN, Xin; WANG, H.; XU, J.; WANG, H.; CHEN, L.; WANG, W.; LIN, T; ZHU, Z. Preparation of keratin/PET nanofiber membrane and its high adsorption performance of Cr(VI), **Sci. Total Environ.** 135546, 2019.

KANAMARLAPUDI, S.L.R.K., CHINTALPUDI, V.K., MUDDADA, S. Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. **Biosorption**. 2018.

KLAASSEN, C.D., 2003. **Casarett and Doull's essentials of toxicology**: principles of toxicology. New York: McGraw-Hill, 6-20.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LAVADO-GARCÍA, J.M.; PUERTO-PAREJO, L.M.; RONCERO-MARTÍN, R.; MORAN, J.M.; PEDRERA-ZAMORANO, J.D.; ALIAGA, I.J.; LEAL-HERNÁNDEZ, O.; CANAL-MACIAS, M.L. Dietary intake of cadmium, lead and mercury and its association with bone health in healthy premenopausal women. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 14, no. 12, pp. 1437, 2017.

LI, C. W.; CHENG, C. H.; CHOO, K. H.; YEN, W. S. Polyelectrolyte enhanced ultrafiltration (PEUF) for the removal of Cd (II): effects on organic ligands and solution pH. **Chemosphere**, 72 (4), 630-635, 2008.

LI, Ronghua; LIANG, Wen; HUANG, Hui; JIANG, Shuncheng; GUO, Di; LI, Manlin; ZHANG, Zengqiang; ALI, Amajd; WANG, Jim J. Removal of cadmium(II) cations from an aqueous solution with aminothiourea chitosan strengthened magnetic biochar. **Journal of Applied Polymer**, 46239, 2018.

LIMA, I. V., PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do ferro e seus compostos. Série Cadernos de Referência Ambiental. v.4, 112 p., **Centro de Recursos Ambientais**, Salvador: 2001.

LIMA, Verônica E.; GOUVEIA, Amanda, G. M.; SILVA, Maria L. C. Avaliação do uso de materiais residuais como adsorventes para remoção de Pb²⁺ em efluentes de laboratórios. **Brazilian Journal of Development**, v 6, n 12, dez, 2020.

LIU, L.; LI, W.; SONG, W.; GUO, M. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: principles and applicability. **The Science of the Total Environment**, vol. 633, p. 206-219, 2018.

LOZET J.; MATHIEU C. **Dictionary of Soil Science**, 2^a ed., A. A. Balkema, Rotterdam (1991).

MACIEL, M. G. de S. Adsorção de Íons de Metais Pesados, em Meio Aquoso, Utilizando a Montmorilonita. **Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal de Roraima**, Boa Vista/RR, 2016.

MALAMIS, S.; KATSOU, E.; TAKAPOULOS, K.; DEMETRIOU, P.; LOIZIDOU, M. Assesment of metal removal, biomass activity and RO concentrate treatment in na MBR-RO system. **J. Hazard. Mater.** 209-210, 1-8, 2012.

MARIANI, F. **Aspectos gerais dos recursos hídricos no Brasil, conceitos de saneamento ambiental e saneamento básico**. 2017. Disponível em: <https://cortemarianiadvocacia.jusbrasil.com.br/artigos/454246306/aspectos-gerais-dos-recursos-hidricos-no-brasil>. Acesso em: 25 de março de 2023.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MEDHI, H., CHOWDHURY, P. R., BARUAH, P. D., et al. Kinetics of aqueous Cu(II) biosorption onto thevetia peruviana leaf powder. **ACS Omega**, v. 5, n. 23, p. 13489-13502, jun. 2020.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p.1279-1284, mar. 2010.

MOHAMMAD, A.W.; TEOW, Y.H.; ANG, W.L.; CHUNG, Y.T.; OATLEY-RADCLIFFE, D.L.; HILAL, N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, **Desalination**. 356, 226–254, 2015.

MORADI, G.; ZINADINI, S.; RAJABI, L.; ASHRAF, A. Removal of heavy metal ions using a new high performance nanofiltration membrane modified with curcumin boehmite nanoparticles, **Chem. Eng. J.** 390, 2020.

MORAVIA, G. W.; Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário através de Processo Oxidativo Avançado conjugado com Sistema de Separação por Membranas. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2010. 262 f. **Tese de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte. 2010.

MORAVIA, G. W.; RANGE, C. L.; AMARAL, S. C. M. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do iodo gerado. **Química Nova**, São Paulo, 2010.

MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquosousando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna deleito fixo. 2008. 151 f. **Dissertação de Mestrado em Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, 2008.

MOREIRA, S. A.; MELO, D. Q.; LIMA, A.C. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A.G.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R.F. Removal of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, Fortaleza, v. 57, n.22, p. 10462-10475, abril, 2016.

MORRIS C. (Ed.). **Academic Press Dictionary of Science and Technology**, Academic Press, San Diego (1992).

NADERI, P. et al. Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with Centaurea stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, p. 372–381, nov. 2018.

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

NASCIMENTO, Ronaldo F.; LIMA, Ari C. A.; VIDAL, Carla B.; MELO, Diego Q.; RAULINO, Giselle, S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2^a ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NASCIMENTO, Talita L S.; OLIVEIRA, Karine F. S.; JUNIOR, Joemil O. D.; MELO, Dulce M. A.; PIMENTA, Alexandre S.; MELO, Marcos A. F.; BRAGA, Renata M. Estudo dos fatores influentes no processo de biossorção em batelada de Fe³⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ utilizando bioadsorvente derivado da *Pachira aquatica* Aubl. **Research, Society and Development**, v 10, n 12, 2021.

NASIR, A.M.; ADAM, M.R.; MOHAMAD KAMAL, S.N.E.A.; JAAFAR, J.; OTHMAN, M.H.D.; ISMAIL, A. F.; AZIZ, F.; YUSOF, N.; BILAD, M.R.; MOHAMUD, R.; RAHMAN, M.A.; WAN SALLEH, W.N. A review of the potential of conventional and advanced membrane technology in the removal of pathogens from wastewater, **Sep. Purif. Technol.** 286, 2022.

NEVES, C. L. Aplicação de microfiltração e ultrafiltração como pós-tratamento de esfluente de lodo ativado em uma indústria de papel e celulose. Iraty, PR: UNICENTRO, 2014. 77 f. **Dissertação Mestrado em Ciências Florestais, Universidade Estadual do Centro Oeste**, Iraty. 2014.

NEVES-SILVA, Priscila; HELLER, Léo. Rompimento da barragem em Brumadinho e o acesso à água das comunidades atingidas: um caso de direitos humanos. **Cienc. Cult.**, São Paulo, v. 72, n. 2, p. 47-50, 2020. Disponível em: <http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252020000200013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 12 de janeiro de 2023.

NTP. Toxicology and Carcinogenesis Studies of Nickel Sulfate Hexahydrate (CAS No. 10101-97-0) in F344 Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies), 454:1–380, 2000.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C.B.; LOIOLA, A.R.; NASCIMENTO, R.F. Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. **ACS Omega**, Fortaleza, v. 5, n.7, 2020, p. 3346-3357, fevereiro, 2020.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU. Centro Regional de Informações para a Europa Ocidental. **Água:** julho de 2019. Disponível em: <<https://unric.org/pt/aqua/>>. Acesso em 26 de março de 2023.

PARKER S. P. (Ed.). **McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms**, 4^a ed., McGrawHill, New York (1989).

PEDROSO, Aniely S.; ARAÚJO, Cleide S. T. Caracterização e avaliação da influência do pH na adsorção de íons de Ni (II) em águas utilizando cascas trituradas de Barú (*Dipteryx alata*). In: **CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG**, III, 2016. Pirenópolis, 2016.

PERTILE, C. Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. Porto Alegre, RS: UFRS, 2013. 127 f. **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre. 2013.

POTT, Crisla M.; ESTRELA, Carina C., Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estudos Avançados**, v. 31, nº 89, p. 271-283, abril, 2017.

POURRET O., HURSTHOUSE A. It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. **Int J Environ Res Public Health**, 16 (22), 4446, nov, 2019.

PRADA, Silvio M. A importância do chumbo na História. **CRQ, 2010**. Disponível em: https://www.crq4.org.br/a_importancia_do_chumbo_na_historia. Acesso em: 14 de janeiro de 2023.

RAGAB, A.R., FAROUK, O., AFIFY, M.M., ATTIA, A.M., SAMANOUDY, A.E.; TAALAB, J.M. The role of oxidative stress in carcinogenesis induced by metals in breast cancer Egyptian females sample at Dakahlia Governorate. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, vol. 4, pp. 2, 2014.

RAZZAK, Shaikh A.; FARUQUE, Mohammed O.; ALSHEIKH, Zeyad; ALSHEIKHMOHAMAD, Laila; ALKUROUD, Deem; ALFAYEZ, Adah; HOSSAIN, S. M.

Z.; HOSSAIN, Mohammad M. A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater. **Environmental Advances**, 7, 100168, 2022.

RIBAS, Felipe B. T.; SILVA, William L. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **Revista Matéria**, v7, n 2, 2022.

RIES, L. A. da S.; SILVEIRA, J. H. da. Remoção de Cr (VI) por adsorção empregando carvão ativado comercial e carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz. **Brazilian Journal of Development**, [s.l.], v. 5, n. 6, p. 6477-6494, 2019.

ROSENBERG, E. Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety. **Johnson Matthey Technol.**, 59, 293–297, 2015.

SALL, M.L. et al. Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 29927-29942, 2020.

SAMAEI, S. M.; GATO-TRINIDAD, S.; ALTAEE, A. Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia. **J. Water Process Eng.** 34, 2020.

SANTANA, G.B.; NÓBREGA, D. C.; OLIVEIRA, J. T.; MARTINS, I. A.; NASCIMENTO, R.F.; VIDAL, C. B. Aplicação da semente de moringa (*Moringa oleífera*) como coagulante natural no tratamento de efluente de indústria de tintas no Ceará. **Revista Tecnologia (UNIFOR)**, Fortaleza, v. 41, n. 1, p. 1-17, jun. 2020.

SARAVANAKUMAR, Kandasamy; SILVA, Shanali; SANTOSH, Sugavaneswaran S.; SATHIYASEELAN, Anbazhagan; GANESHALINAM, Archchana; JAMLA, Monica; SANKARANARAYANAN, Alwarappan; VEERARAGHAVAN, Vichnu P.; MUBARAKALI, Davoodbasha; LEE, Jooeun; THIRIPURANATHAR, Gobika; WANG, Myeong-Hyeon. Impact of industrial effluents on the environment and human health and their remediation using MOF's-based hybrid membrane filtration techniques. **Chemosphere**, v 307, novembro, 2022.

SARUBBO, L. et al. Application of a low cost biosurfactant in the removal of heavy metals in soil. **Chemical Engineering Transactions**, v. 64, p. 433-438, 2018.

SATARUG, S.; GARRETT, S. H.; SENS, M. A.; SENS, D. A. Cadmium, Environmental Exposure, and Health Outcomes. **Environmental Health Perspectives**. v. 118, ed. 2, p. 182-190, 2010.

SEZERINO, Pablo H.; BENTO, Alessandra P. **Qualidade da Água e Controle de Poluição**. Apostila do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Curso de Especialização de Recursos Hídricos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

SHARMA P, DUBEY RS. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**. 2005;17(1):35–52.

SILVA, A. J.; VARESCHE, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 927- 935, 2002.

SOUSA NETO, V. O. Modificação química da casca do coco bruto(*Cocos nucifera*) para a Remoção de Cu (II) e Efluente Sintético elndustrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leitofixo. 2012. **Tese de Doutorado em Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará**. 2012.

SOUZA, A. K. R., MORASSUTI; C. Y.; DEUS, W. B. Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores, **Acta Biomédica Brasiliensis**, 9(3), pp. 95–106. 2018.

TCHOUNWOU, Paul B.; YEDJOU, Clement G.; PATLOLLA, Anita K.; SUTTON, Dwayne J. Heavy Metals Toxicity and the Environment. **PMC Journals**. HHS Author Manuscripts, PMC4144270. EXS. 2012; 101: 133–164, 2012.

TEIXEIRA, R. N. P. Remoção de Cu (II), Ni (II), Cd (II) e Pb (II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando sistema híbrido adsorção-eletro-flotaçãoocoagulação. **Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará – UFC**, Fortaleza/CE, 2015.

TORTORA, F.; INNOCENZI, V.; PRISCIANDARO, M.; VEGLIO, F.; MAZZIOTI, di C. G. Heavy metal removal from liquid wastes by using micellar-enhanced ultrafiltration. **Water Air Soil Pollut.** 227, 240, 2016.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, 438–462 p., 2017.

US-ASTDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Cadmium**. 2012.

US-EPA. United States Environmental Protection Agency. **TOXICS RELEASE INVENTORY: Guidance for Reporting the Lead and Lead Compounds Category**. Washington, 2020.

US-NIOSH. United States National Institute for Occupation Safety and Health – **Cadmium**. 2019.

US-NIOSH. United States National Institute for Occupation Safety and Health – **Nickel**. 2018.

VALENZUELA J. **Tratamento de Efluentes Industriais em Indústrias Galvanotécnicas**. 2 ed. São Paulo: Páginas e Letras, 2008. 126 p.

VILLEN-GUZMAN, M.; GUTIERREZ-PINILLA, D.; GOMEZ-LAHOZ, C.; VEREDA-ALONSO, C.; RODRUGUEZ-MAROTO, J. M.; ARHOUN, B. Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel. **Environmental Research**, 2019.

WANG, J., CHEN, C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnol. Adv.** 27, 195-226, mar, 2009.

WHO, World Health Organization. **Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution**. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 2007.

WHO, World Health Organization. **Nickel in Drinking Water**. WHO/SDE/WSH/07.08/55. Geneva: World Health Organization, 2007.

WHO, World Health Organization. **Safety evaluation of certain food additives and contaminants in food. Prepared by the Seventy-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA).** Geneva, World Health Organization WHO Food Additives Series, No. 64; pp 305– 380; <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v64je01.pdf>. 2011.

WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment.** Berlin, De Gruyter, 2012.

WU, HONGYANG; WANG, WENJUAN; YANFANG, HUANG; HAN, GUIHONG; YANG, SHUZHEN; SU, SHENGPENG; SANA, HAFIZA; PENG, WEIJUN; CAO, YIJUNG; LIU, JIONGTIAN. Comprehensive evaluation on prospective precipitation-flotation process for metal-ions removal from wastewater simulants. **Journal of Hazardous Materials.** China, 371, 592-602. 2019.

WUANA, R.A.; OKIEIMEN, F.E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chem. risks and best available strategies for remediation. **ISRN Ecology**, vol. 2011, p. 1-20, 2011.

XIANG, Hongrui; MIN, Xiaobo; TANG, Chong-Jian; SILLANPAA, Mika; ZHAO, Feiping. Recent advances in membrane filtration for heavy metals removal from wastewater: A mini review. **Journal of Water Process Engineering**, v 49, out, 2022.

XIE, L. P.; FU, F. L.; TANG, B. Research progress in the treatment of complex heavy metal wastewater. **Industrial Water Treatment**, v. 32, p. 1-5, 2012.

XU, Shaozu; XIANG, Yonghui; LIU, Song; HAO, Xiuli; CHEN, Wenli; HUANG, Qiaoyun. Characterization of Cd²⁺ biosorption by *Pseudomonas* sp. strain 375, a novel biosorbent isolated from soil polluted with heavy metals in Southern China. **Chemosphere**, v 240, 2020.

YAROSHCHUK, A.E. Dielectric exclusion of ions from membranes, **Adv. Colloid Interface Sci.** 85 (2-3), 193–230, 2000.

YE, Liyi; ZHANG, Jingmiao; ZHAO, Jie; LUO, Zhiming; TU, Song; YIN, Yingwu. Properties of biochar obtained from pyrolysis of bamboo shoot shell. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 114, 172-178, 2015.

ZHANG, Lixun; TANG, Shengyin; HE, Fangxin; LIU, Yang, MAO, Wei; GUAN, Yuntao. Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly(acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v 378, 2020.

ZHENGA, H. et al. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 167, n. 1-3, p. 141-147. dez. 2008.

ZHU, W. P.; GAO, J.; SUN, S. P.; ZHANG, S.; CHUNG, T. S.. Poly(amidoamine) dendrimer (PANAM) grafted on thin film composite (TFC) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metal removal. **J. Membr. Sci.** 487, 117-126, 2015.