

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA - NÍVEL DE DOUTORADO

**ESTUDO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DE METAIS POR CALCÁRIO
DOLOMÍTICO, ESCAMA DE PEIXE E RESINA CATIONICA VISANDO O
TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA INDÚSTRIA DE BATERIAS.**

CAROLINE RIBEIRO

**FEVEREIRO – 2018
TOLEDO – PR**

CAROLINE RIBEIRO

**ESTUDO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DE METAIS POR CALCÁRIO
DOLOMÍTICO, ESCAMA DE PEIXE E RESINA CATIONICA VISANDO O
TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA INDÚSTRIA DE BATERIAS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Coorientador: Prof. Dr. Fernando R. Espinoza-
Quiñones

FEVEREIRO – 2018

TOLEDO – PR

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a motivação de todas minhas ações e a razão de tudo que eu busco em minha vida, ao meu eterno namorado Fabiano Bisinella Scheufele, que foi o maior incentivador dessa caminhada, pelo companheirismo, carinho, amor, compreensão em todos os momentos, e pela contribuição pessoal e profissional que exerce em minha vida.

Aos meus pais amados Getulio e Gleci que me educaram com muito amor, princípios, e me deram apoio incondicional em todos dos momentos da minha vida.

À minha irmã Claudia, meu cunhado Juliano e aos meus sobrinhos Victor e Samuel pelo amor, carinho e apoio durante todo esse percurso.

Aos meus sogros, Rudi e Ester, pelo carinho e apoio durante esse período.

Agradeço em especial, ao idealizador desse projeteto, Professor Dr.Diego Ricieri Manenti (in memoriam), pela carreira que, apesar de curta, brilhante e admirável, deixando para nós um grande exemplo de profissional.

Ao Professor Dr. Carlos Eduardo Borba, pela orientação, dedicação e confiança, pelos ensinamentos transmitidos durante a realização da pesquisa os quais foram fundamentais na minha formação.

Ao Professor Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones, pela coorientação, oportunidade, auxílio, atenção, cooperação e conhecimento transmitido, os quais foram fundamentais para a execução desse trabalho.

Ao Professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, pelos ensinamentos, auxílio e por sua competência, dedicação e contribuição como grande incentivador desta e diversas outras pesquisas.

Ao Professor Dr. Élvio Antonio Campos pelo auxílio, sugestões e imensa contribuição em toda a minha jornada acadêmica.

Aos Professores Dr. Helton José Alves e Ms. Mabel Arantes pelo auxílio e cooperação na execução dos experimentos fundamentais para o aprimoramento deste trabalho.

Aos meus companheiros de pesquisa Éden Rockenbach e Kennedy Kerber (in memoriam) pelo companheirismo e colaboração na realização dos experimentos para esta pesquisa.

À colega em toda essa jornada acadêmica Aline Roberta de Pauli pela parceria, troca de ideias e principalmente pela sua imensa prestatividade.

Aos colegas da Engenharia Química, Leila, Ana Puebla, Isabela, Pablo, Guilherme, João Paulo, Júnior, pelo auxílio e amizade.

Aos meus amigos Simone, Fernanda, Araceli, Nando, Gustavo, Raquel, Gláucia, Moisés, Laudicéia que sempre estiveram presentes me incentivando em minha jornada.

À minha querida amiga do coração Cleusa Zimmer Neneve que sempre esteve comigo, me incentivando e dando suporte em todos os momentos de dificuldade e de felicidade.

Ao corpo docente do programa de Graduação e Pós-Graduação em Engenharia Química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RIBEIRO, Caroline. **Estudo do potencial de remoção de metais por calcário dolomítico, escama de peixe e resina catiônica visando o tratamento da água residuária da indústria de baterias.** Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2018.

RESUMO

Este trabalho enfocou na caracterização de um efluente de uma indústria de reciclagem-recuperação de baterias automotivas e na avaliação de viabilidade de utilização combinada de diferentes materiais, um biossorvente (escamas de peixe - ES), um mineral (dolomita - DL) e uma material comercial (resina catiônica - RC) na remoção de metais pesados. Os materiais estudados foram caracterizados físico-química e morfológicamente (pH_{pzc} , MEV-EDS, FTIR e DRX) antes e após sua utilização nos processos de remoção visando compreender as modificações ocorridas na sua estrutura. Além disso, a composição elementar das fases líquida e sólida após o processo de tratamento foram avaliadas por análise TXRF. O efluente apresentou caráter extremamente ácido ($\text{pH}=1$) e presença de metais pesados acima dos limites da legislação de descarte (Fe, Zn e Pb). Devido às características estruturais e seus respectivos grupos funcionais, cada material adsorvente apresentou comportamentos distintos em solução, o que levou a diferentes capacidades de remoção e neutralização. A RC apresentou a maior capacidade de remoção dos íons metálicos, governada majoritariamente por um processo de troca iônica, enquanto que a ES e a DL apresentaram menores capacidades de remoção seguindo fenômenos simultâneos complexos como dissolução, complexação, precipitação e adsorção. Por outro lado, a ES e a DL, apresentaram uma grande capacidade de elevação do pH dos meios extremamente ácidos, relacionado à lixiviação dos seus constituintes alcalinos. Ao considerar a geração de lama química como um fator chave no trabalho, visando sua mitigação e o a melhor qualidade do efluente tratado, verificou-se que a aplicação desses materiais de forma sequencial em processo híbrido poderia ser viável e promissora, considerando as características particulares de cada um desses materiais, tanto na neutralização quanto para remoção de metais pesados. Neste sentido, avaliou-se o uso da DL, ES e RC em processos híbridos combinados em sistema batelada, sendo o processo híbrido DL-RC, o qual empregou a dolomita na neutralização do efluente até o $\text{pH} = 5$ seguido pela RC para remoção dos íons metálicos a combinação que apresentou melhores resultados. O processo híbrido DL-RC apresentou as maiores porcentagens de remoção dos metais (99, 73 e 100%, respectivamente, para Fe, Zn e Pb), bem como a menor geração de lama química ao final dos processos. Além disso, a pré-neutralização ($\text{pH} = 5$ alcançado pela DL) proporcionou uma maior estabilidade química da RC. Posteriormente, empregou-se o processo híbrido DL-RC em leito fixo avaliando-se, ainda, a possibilidade de ciclos de adsorção-dessorção visando a reutilização da resina e recuperação dos metais pesados. Identificou-se diferentes afinidades de cada íon metálico com a RC para o sistema multicomponente ($\text{Pb} > \text{Fe} > \text{Zn}$), associadas às propriedades de cada espécie como raio de hidratação, valência e eletroafinidade. Verificou-se a possibilidade do uso da RC em ciclo, atingindo-se capacidades de remoção similares ao ciclo anterior e compatíveis com os níveis de descarte de legislação em termos de concentração de metais pesados bem como de pH. Tais resultados evidenciam o potencial do processo híbrido de tratamento, no entanto, as condições operacionais do leito fixo como a altura do leito e vazão volumétrica ainda podem ser otimizadas visando a maximização da eficiência de transferência de massa no leito. Desta forma, considerando-se que o processo híbrido DL-RC foi capaz de contornar a problemática do tratamento de tais efluentes dado seu caráter extremamente ácido e a complexa composição multicomponente de metais pesados em solução o processo pode ser considerado viável em termos técnico-operacionais. No geral, o uso cooperativo entre DL e RC em processo híbrido apresenta notável potencial na neutralização e tratamento de metais pesados provenientes da indústria de reciclagem de baterias.

Palavras-chave: metais pesados, águas residuárias de baterias, caracterização de materiais, processos híbridos de remoção, eficiência de remoção.

RIBEIRO, Caroline. **Battery industry effluent treatment: Evaluation of the potential of dolomite, fish scale and cationic resin in combined processes.** Chemical Engineering D.Sc. Thesis. West Paraná State University, Brazil, Toledo, PR, 2018.

ABSTRACT

This work focused on the characterization of an effluent of a recycling and recovery industry of automotive batteries and on the feasibility evaluation of different materials, a biosorbent (fish scales - FS), a mineral (dolomite - DL) and a commercial material (cationic resin - CR) combined use in the removal of heavy metals. The studied materials were physico-chemically and morphologically characterized (pH_{pzc}, MEV-EDS, FTIR and XRD) before and after their use in the removal processes in order to understand the structural modifications of the materials. In addition, the elemental composition of the liquid and solid phases after the treatment process were evaluated by TXRF analysis. The effluent presented an extremely acidic characteristic (pH = 1) and the incidence of heavy metals above the legislation discharging limits (Fe, Zn and Pb). Due to the structural characteristics and its respective functional groups, each adsorbent material presented different functional groups and different behavior in solution, which led to different removal and neutralization capacities. The CR presented the highest removal capacity of the metallic ions, mainly governed by an ion exchange process. Whilst the FS and DL presented lower removal capacities following complex simultaneous phenomena such as dissolution, complexation, precipitation and adsorption. On spite of that, the FS and DL presented a great neutralization capacity (i.e. pH elevation of the extremely acidic medium), related to the leaching of its alkaline constituents. By considering the generation of chemical sludge as a key factor in the work, aiming its mitigation and the better quality of the treated effluent, it was verified that the sequential application of these materials in hybrid process could be a promising and feasible alternative, by taking advantage of the particular characteristics of each material both in the neutralization and heavy metals' removal. In this way, the use of DL, FS and CR in combined hybrid processes was evaluated, initially in batch system. Amongst the evaluated ones, the DL-CR hybrid process, in which the dolomite was used for the effluent neutralization up to pH = 5 followed by CR for the metallic ions removal presented better results. Therefore, the DL-CR hybrid process showed the highest percentages of metal removal (99, 73 and 100%, respectively, for Fe, Zn and Pb), as well as the lowest generation of chemical sludge by the end of the processes. In addition, the pre-neutralization (pH = 5 achieved by the DL) provided greater chemical stability of the CR. Subsequently, the DL-RC hybrid process was employed in fixed bed, evaluating the possibility of adsorption-desorption cycles aiming at the resin reuse and recovery of heavy metals. Different affinities of each metal ions by the RC for the multicomponent system (Pb > Fe > Zn) were identified, which were associated with the properties of each species as radius of hydration, valence and electron affinity. The possibility of the RC use in recycle was verified, in which similar removal capacities to the previous cycle and compatible with the levels of disposal of legislation - in terms of concentration of heavy metals as well as pH - was reached. These results demonstrate the potential of the hybrid treatment process, however, the fixed bed operating conditions such as bed height and volumetric flow still can be optimized in order to maximize mass transfer efficiency in the bed. Therefore, considering that the DL-RC hybrid process was able to overcome the treatment drawbacks of such type of effluent, due to its extremely acidic character and the complex multicomponent composition of heavy metals in solution, the process can be considered viable in technical and operational terms. In general, the cooperative use between DL and RC in hybrid process presents a remarkable potential in the neutralization and treatment of heavy metals from the battery recycling industry.

Keywords: heavy metals, battery wastewater, materials characterization, hybrid removal processes, removal efficiency.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivo geral.....	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Baterias automotivas de chumbo-ácido	18
3.2. Reciclagem e recuperação de baterias automotivas	20
3.2.1. Sistemas de coleta e triagem de baterias	20
3.2.2. Processo de separação, esgotamento e recuperação dos componentes.....	21
3.2.3. Importância e necessidade da reciclagem das baterias	23
3.2.4. Contaminação por metais.....	24
3.2.5. Minimização de resíduos gerados na reciclagem de baterias automotivas	25
3.2.6. Legislação para descarte - Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS... 26	
3.3. Processos para tratamento e reciclagem de baterias	26
3.3.1. Processos hidrometalúrgicos.....	27
3.3.2. Processos pirometalúrgicos.....	28
3.4. Tratamento de efluentes de baterias	29
3.4.1. Precipitação química	31
3.4.2. Troca iônica	32
3.4.3. Processos de sorção.....	33
3.4.4. Cinética de transferência de massa	36
3.4.5. Sistema leito fixo	37
3.5. Fatores que influenciam os processos de remoção dos metais	41
3.6. Materiais adsorventes e seu papel na remoção de metais	42
3.6.1. Dolomita	42
3.6.2. Resinas de Troca Iônica - Amberlite IR 120.....	46
3.6.3. Biomateriais – Escamas de peixe.....	49
3.7. Considerações finais da revisão bibliográfica.....	52
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54

4.1. Caracterização do efluente industrial	54
4.1.1. Caracterização elementar e avaliação do pH do efluente	54
4.2. Materiais adsorventes.....	55
4.2.1. Caracterização dos materiais adsorventes.....	56
4.3. Ensaio de remoção de metais pesados de um meio aquoso.....	58
4.3.1. Cinéticas de remoção	58
4.3.2. Sistema de leito fixo.....	61
4.4. Procedimentos auxiliares	62
4.4.1. Determinação da solubilidade da dolomita.....	62
4.4.2. Determinação da curva de neutralização de uma solução ácida empregando dolomita	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. Caracterização do efluente industrial	64
5.2. Caracterização dos materiais adsorventes	67
5.2.1. Ponto de carga zero - pH_{pzc}	67
5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura - espectroscopia de raios X de energia dispersiva (MEV-EDS).....	68
5.2.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	71
5.2.4. Análise por difração de raios X (DRX)	75
5.3. Ensaio de remoção de metais pesados	78
5.3.1. Cinéticas de remoção	78
5.3.2. Avaliação da influência do pH inicial da solução na remoção de metais pesados.....	85
5.4. Processo híbrido de remoção	88
5.4.1. Cinéticas de pré-neutralização pela dolomita	88
5.4.2. Cinéticas dos processos híbridos de remoção em sistema batelada.....	92
5.5. Processo híbrido de neutralização-remoção em sistema leito fixo	99
6. CONCLUSÃO	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades gerais da resina Amberlite IR 120.	48
Tabela 4.1. Condições experimentais para os ensaios de remoção de metais pesados. .	60
Tabela 5.1. Caracterização elementar do efluente industrial de reciclagem de baterias.	65
Tabela 5.2. Composição química dos materiais adsorventes (%m/m) obtida por espectroscopia EDS.	70
Tabela 5.3. Caracterização elementar da solução metálica (SM) antes do tratamento e da solução metálica após o tratamento (SMAT) pelos diferentes materiais adsorventes. ..	81
Tabela 5.4. Caracterização elementar dos diferentes materiais adsorventes e lama gerada.....	83
Tabela 5.5. Parâmetros obtidos ao final das cinéticas de remoção dos metais pelos processos híbridos.	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Bateria automotiva de chumbo ácido (OSÓRIO <i>et al.</i> , 2008; Adaptado)....	18
Figura 3.2. Fluxograma do processo de reciclagem das baterias de chumbo ácido.	22
Figura 3.3. Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos (WEBER & SMITH, 1986; Adaptado).....	37
Figura 3.4. Perfil de saturação da coluna de adsorção em leito fixo.	39
Figura 3.5. Curva de ruptura.....	40
Figura 3.6. Estrutura química da dolomita mineral.	43
Figura 3.7. Raio catiônico dos grupos de carbonatos.	45
Figura 3.8. Estrutura química da resina Amberlite IR-120 Na ⁺ : CP: cadeia polimérica; LT: local de troca (HASHIKIN <i>et al.</i> , 2015; Adaptado).	46
Figura 3.9. Estrutura da escama de peixe, célula unitária da hidroxiapatita e hélice tripla de colágeno (SHOULDERS & RAINES, 2010; NAIR <i>et al.</i> , 2013; Adaptado).....	50
Figura 4.1 Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo.1- tanque de alimentação; 2 - Bomba peristáltica; 3 - Coluna de adsorção; 4 - Tanque coletor.....	61
Figura 5.1. Caracterização do efluente industrial (a) valores de pH e (b) concentração dos metais Fe, Zn e Pb no período de 50 dias.	66
Figura 5.2. Ponto de carga zero (pH _{pzc}): (a) escamas de peixe (ES), (b) mineral (DL) e (c) resina comercial (RC).	67
Figura 5.3. Micrografias para (a) ES (Mag. 2000x) e (b) ES após o processo (Mag. 5000x); (c) DL (Mag. 5000x) e (d) DL após o processo (Mag. 5000x); (e) RC (Mag. 750x) e (f) RC após o processo (Mag. 750x).	69
Figura 5.4. Espectros de Infravermelho: (a) ES e (b) ES após o processo; (c) DL e (d) DL após o processo; (e) RC e (f) RC após o processo.	72
Figura 5.5. Difratomogramas: (a) ES e (b) ES após o processo; (c) DL e (d) DL após o processo; (e) RC e (f) RC após o processo.	77
Figura 5.6. Cinética de remoção dos metais Fe, Zn e Pb da solução metálica pela: (a) ES, (b) DL e (c) RC. (Condições experimentais: pH _{inicial} = 1, T = 30 °C e m _{ads} = 20 g). 79	79
Figura 5.7. Avaliação da influência do pH inicial da solução na remoção dos íons Fe, Zn e Pb por: (a) ES e (b) RC.....	86
Figura 5.8. Quantidade de massa de dolomita em função do pH _{final} para experimentos de neutralização.....	87
Figura 5.9. Cinéticas de remoção e curva de pH para os íons Fe, Zn e Pb por dolomita em	89

Figura 5.10. Diagramas de especiação para os íons (a) Fe, (b) Zn e (c) Pb na sua forma dissociada para o sistema multicomponente em meio ácido.	91
Figura 5.11. Esquema do processo híbrido de remoção de metais em sistema batelada.	93
Figura 5.12. Cinéticas de remoção dos íons Fe, Zn e Pb para o híbrido DL+ES em $pH_{final}=3$	94
Figura 5.13. Cinéticas de remoção de Fe, Zn e Pb para o híbrido DL+RC em $pH_{final}=3$	95
Figura 5.14. Cinéticas de remoção de Fe, Zn e Pb para o híbrido DL+ES em $pH_{final}=5.96$	
Figura 5.15. Cinéticas de remoção de Fe, Zn e Pb para o híbrido DL+RC em $pH_{final}=5$	97
Figura 5.16. Curvas de ruptura de Fe, Zn e Pb pela resina catiônica.	101
Figura 5.17. Curvas de dessorção para Fe, Zn e Pb pela resina catiônica.....	107
Figura 5.18. Curvas de ruptura de Fe, Zn e Pb pela resina catiônica (Reciclo).	110

NOMENCLATURA

- a - atividade do sítio ocupado
AnT - Antes do tratamento
BET - Isoterma Brunauer, Emmett e Teller
BJH - Barret, Joynere e Halenda
 b - constante de afinidade de Langmuir ($L\ mg^{-1}$)
bs - base seca
 \bar{C} - Concentração média ($mg\ L^{-1}$)
 C_j - Concentração final das espécies inicial na fase líquida ($mg\ L^{-1}$)
 C_{j0} - Concentração inicial das espécies inicial na fase líquida ($mg\ L^{-1}$)
CP - Controle de poluição
 C_{tc} - Capacidade de troca catiônica ($mEq\ g^{-1}$)
DL - Dolomita em pó
DLAT - Dolomita após o tratamento
DQO - Demanda Química de Oxigênio
DRX - Difração de raios X (*X-Ray Diffraction*)
EDS - Espectroscopia por energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*)
ES - Escama de peixe
ESAT - Escama de peixe após o tratamento
ETE - Estação de tratamento de efluentes
FT - Transformada de Fourier (*Fourier Transform*)
FTIR - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
 H^+ - Concentração de equilíbrio dos íons ácidos ($mol\ L^{-1}$)
 H_{UNB} - Altura não útil do leito
 K_a - Constante de equilíbrio termodinâmico
 K_d - Constante de distribuição
 K_F - Constante de afinidade de Freundlich ($L\ mg^{-1}$)
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
LABCATPROBIO - Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis
LI - Limite inferior
LS - Limite superior
 m_{asd} - Massa de adsorvente em base seca (g)
 Me^+ - adsorbato (cátion metálico)
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
 n - coeficiente de heterogeneidade da isoterma de Langmuir-Freundlich (adimensional)
 OH^- - Concentração de equilíbrio dos íons básicos ($mol\ L^{-1}$)
pH - Potencial hidrogeniônico
 pH_{PCZ} - Ponto de carga zero do adsorvente
PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos
 q - Concentração do metal na fase sólida ($mg\ g^{-1}$)
 q_e - concentração de metal adsorvido no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)
 q_j - concentração das espécies retidas na fase sólida ($mg\ g^{-1}$)

q_{max} - capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1})
 R - porcentagem removida de espécies da fase líquida (%)
 r^2 - coeficiente de correlação
 R - constante universal dos gases ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
RC - Resina catiônica
RCAT - Resina catiônica após o tratamento
 S^- - sítio ativo livre
SD - Desvio Padrão
SM - Solução metálica
SMe - Sítio ativo ocupado
SMAT - Solução metálica após o tratamento
 ST_{Fe} - Solução sintética de íons Fe
 ST_{Pb} - Solução sintética de íons Pb
 ST_{Zn} - Solução sintética de íons Zn
 t - Tempo (h)
 t_b - tempo de ruptura
TXRF - Fluorescência de raio X por reflexão total (*Total reflection X-ray Fluorescence*)
 V - volume de solução (L)
ZTM - Zona de transferência de massa
 λ - Comprimento de onda (nm)
 2θ - Ângulo de difração (graus)
 ω - Velocidade de agitação
 γ_e - coeficiente de atividade
 ΔG° - Energia Livre de Gibbs

1. INTRODUÇÃO

As baterias automotivas de chumbo-ácido são o sistema de bateria mais difundido no cenário mundial. Com base no seu uso extensivo, o destino das baterias de chumbo-ácido é uma grande preocupação ambiental devido a uma alta toxicidade de metais (BAHADIR *et al.*, 2007), e também pela característica extremamente ácida. A exposição prolongada de humanos sob a influência desses metais pode causar nefropatia, diminuição do desempenho dos sistemas nervosos e afetar significativamente o desenvolvimento do cérebro de uma criança (GOTTESFELD and CHERRY, 2011; NEEDLEMAN, 2004).

Embora as tecnologias tradicionais de reciclagem de sucata de metais através da fundição sejam relativamente consolidadas, a poluição causada por esses materiais ainda é relevante (SUN *et al.*, 2017). As deficiências na infraestrutura de gerenciamento e logística destes materiais e processos de tratamento ineficientes, podem ser comumente percebidas, o que causa poluição secundária durante o processo de reciclagem.

No do Brasil, as agências reguladoras de monitoramento ambiental têm uma capacidade limitada para controlar as atividades poluidoras. Neste contexto, diferentes estudos relatados evidenciam que os processos de reciclagem de baterias de chumbo-ácido são comumente realizados de forma ambientalmente inadequada ou ineficiente. Em muitos casos, as empresas que realizam essas atividades possuem instalações precárias, sem equipamentos de controle de poluição (MILANEZ AND BÜHRS, 2009; QUITERIO *et al.*, 2006). Em 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS - 2010) foi implementada no Brasil. Ao longo de vários regulamentos, a logística reversa e a responsabilidade compartilhada foram alguns dos destaques desta estrutura regulatória, na qual os fabricantes, importadores, distribuidores, revendedores de baterias e acumuladores são responsáveis por estruturar e implementar sistemas de logística reversa. Assim, os produtos após a sua utilização pelo consumidor devem ser devolvidos, independentemente do serviço público de limpeza urbana e gestão de resíduos sólidos (de acordo com o artigo 33 - PNRS).

Entre as tecnologias mais populares que prevalecem no tratamento desses efluentes, métodos como a precipitação química, troca iônica, filtração, decantação, neutralização, tratamento eletroquímico e recuperação evaporativa podem ser destacados (SUN *et al.*, 2017). No entanto, dependendo das características das águas

residuais, esses processos podem ter desvantagens significativas, como a remoção de metal incompleta, demanda de equipamentos caros, sistemas que consomem grande quantidade de energia e a geração de resíduos secundários, além da geração de lama tóxica ou outros resíduos no ar e no solo que exigem novas etapas de tratamento. A precipitação química destaca-se como um dos métodos de tratamento mais amplamente utilizados em efluentes industriais devido ao baixo custo e simplicidade. No entanto, a precipitação química apresenta como desvantagem a geração de grandes volumes de lama complexa e a baixa eficiência para tratamento de soluções metálicas em concentrações baixas (ABDOLALI *et al.*, 2017; BAHADIR *et al.*, 2007).

Tecnologias mais eficazes que podem reduzir as concentrações de metais pesados a níveis ambientalmente aceitáveis e a preços acessíveis são necessárias (SUN *et al.*, 2017; Ambrose *et al.*, 2014; MARUTHAMUTHU *et al.*, 2011; BAHADIR *et al.*, 2007). Os processos de sorção têm sido amplamente utilizados como métodos alternativos no tratamento de metais pesados, visando alta capacidade de adsorção e economicamente viável (Pehlivan *et al.*, 2009). Vários materiais adsorventes disponíveis localmente e em quantidades abundantes foram estudados e relatados em outros trabalhos, como por exemplo: minerais de rocha (WU *et al.*, 2017; SALAMEH *et al.*, 2015; PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2013); resíduos agrícolas e industriais (Abdolali *et al.*, 2017; FARNANE *et al.*, 2017); ou mesmo materiais comerciais, tais como sílica gel, resinas e zeólitas (BENTO *et al.*, 2017; BHATT & SHAH, 2015).

Apesar da extensa quantidade de estudos de adsorção de metais pesados relatados na literatura, há ainda poucos estudos que abordam a investigação das espécies liberadas dos materiais adsorventes para a fase líquida, bem como uma avaliação abrangente da qualidade da água e das lamas geradas durante o processo. Além disso, uma comparação de materiais de diferentes fontes para um mesmo efluente pode contribuir na compreensão dos mecanismos envolvidos no tratamento de um sistema tão complexo para cada material, uma vez que vários fenômenos podem ocorrer simultaneamente no processo.

Tendo em vista as desvantagens destacadas acima na área de pesquisa analisada, neste trabalho apresentamos a caracterização do efluente de uma indústria de reciclagem de baterias automotivas e um estudo de viabilidade de três tipos de materiais adsorvente, um biossorvente, um mineral e um comercial, na remoção de metais pesados de soluções mono e multicomponente com base nas propriedades do efluente real, juntamente com uma avaliação da composição química do efluente tratado e das

lama gerada. Para isso, todos os materiais, bem como as fases sólida e líquida do processo foram caracterizados físico-quimicamente e morfologicamente visando uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo propor o tratamento do efluente de baterias contendo metais pesados, utilizando materiais de diferentes origens (escama de peixe, dolomita e resina comercial), visando avaliar a capacidade de remoção de metais pesados a estabilidade física e química destes materiais durante o processo de tratamento.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar de um efluente industrial de baterias automotivas quanto ao pH e concentração de metais pesados;
- Avaliar a capacidade de remoção dos metais pesados pelos três materiais, escama de peixe, dolomita e resina, bem como realizar caracterização física, química e morfológica para avaliar suas propriedades, e a sua estabilidade durante os processos de remoção.
- Avaliar os mecanismos envolvidos no processo de remoção para cada um dos matérias utilizados;
- Avaliar da viabilidade técnica, econômica e ambiental dos processos híbridos utilizando materiais de forma sequencial na remoção de metais pesados, objetivando alcançar os limites exigidos pela legislação, bem como a redução da lama gerada;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Baterias automotivas de chumbo-ácido

Baterias, pilhas e acumuladores são denominações dadas a tipos distintos de fontes ou dispositivos que permitem a liberação direta de energia elétrica a partir de uma reação química. Para alguns, o termo bateria representa um conjunto de pilhas. Para o grande público, bateria representa qualquer tipo de gerador eletroquímico. Definições, tipos, informações sobre composição, funcionamento, tecnologias, usos e outros tantos aspectos sobre pilhas e baterias estão disponíveis quaisquer tipos de literatura (FURTADO, 2004).

Os termos bateria e pilha são usados, sem distinção, para representar o dispositivo formado por dois terminais ou eletrodos metálicos, imersos em eletrólito de fase aquosa, ou imobilizado por gel, ou separado por filtro microporoso, dispostas dentro de uma caixa de polipropileno. A liberação de energia ocorre entre os pólos: o positivo (cátodo) é reduzido pela absorção de elétrons liberados pela oxidação do negativo (ânodo). A Figura 3.1 apresenta uma bateria de chumbo-ácido e seus componentes internos.

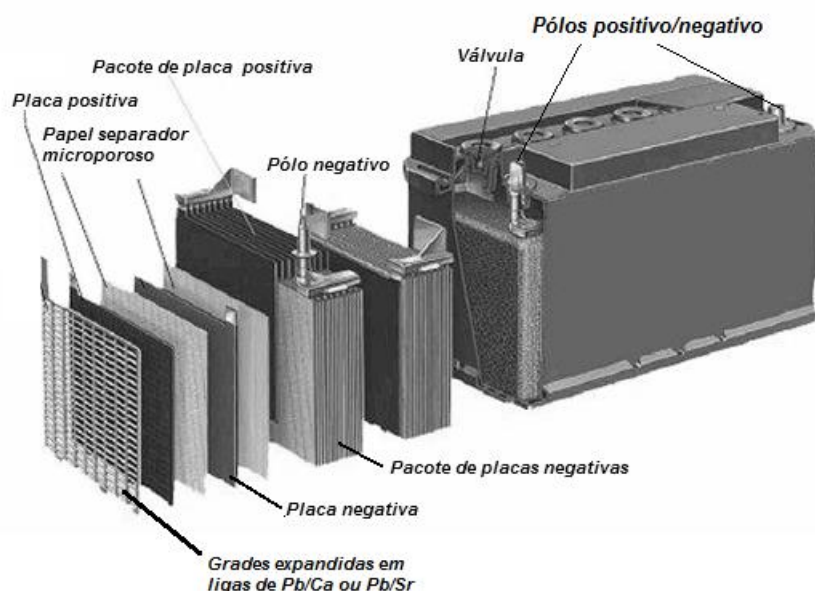


Figura 3.1. Bateria automotiva de chumbo ácido (OSÓRIO *et al.*, 2008; Adaptado).

Dessa forma, os elétrons produzidos no ânodo são usados em circuito externo. A maior quantidade de íons positivos é produzida pelo eletrodo de maior solubilidade no eletrólito. Então, os íons positivos liberados em menor quantidade pelo outro eletrodo criam a diferença de potencial entre os dois terminais. A voltagem entre os terminais da bateria depende da combinação de materiais que constituem os eletrodos. A conexão entre os dois terminais da bateria provoca a reação óxido-redução até o esgotamento da capacidade de carga (FURTADO, 2004).

Em sua maior parte, as baterias atuais são denominadas células ou ainda pilhas secas, pela substituição do eletrólito de fase aquosa por material imobilizador gelificante ou por separação através de microporos. Algumas baterias liberam altas cargas (como as de Níquel-Cádmio e Chumbo ácido) – que podem causar danos a metais, a ponto de fundi-los e provocar incêndio – enquanto outras geram cargas baixas.

As baterias primárias são geradores não recarregáveis, após o esgotamento da capacidade de geração de energia. As secundárias suportam diferentes recargas, através da introdução de energia no dispositivo, o qual acaba sendo, portanto, um acumulador (DIVYA & OSTERGAARD, 2009). Do ponto de vista de eficiência no desempenho, as baterias primárias oferecem menos problemas de manutenção e operação do que as secundárias. Do ponto de vista de consumo de material, a situação é o inverso. A classificação das baterias é feita de acordo com o tipo de material do eletrodo e do eletrólito, e ainda o formato e dimensões do dispositivo (FURTADO, 2004).

De modo geral, baterias e acumuladores são considerados fontes essenciais para a sociedade humana, no uso de grande variedade de equipamentos e utensílios domésticos e profissionais e do que a sociedade não abre mão. No setor industrial, são inúmeros os setores nos quais há íntima correlação entre as tecnologias de processos e de produto e a geração de energia por diversos tipos de baterias, especialmente em automação e a transmissão de dados e informações. Em várias situações, o uso de baterias faz parte de sistema de energia limpa, como no caso de motores e, em particular, os motores veiculares. Em contramão, a expansão de uso de baterias acompanhou ou tornou-se parte inerente de tecnologias de autodependência que condicionaram o modo de vida e o consumo mandatário, principalmente quando os dispositivos são embutidos em outros produtos.

A bateria de chumbo-ácido é um sistema de bateria bem estabelecido e ainda mantém uma grande parte do mercado de baterias hoje em dia e de forma intensiva, usado em sistemas automotivos, de reserva de energia e equipamentos estacionários

(AMBROSE *et al.*, 2014). As vantagens das baterias de chumbo-ácido são o baixo custo fabricação, alta segurança operacional, implementação relativamente portátil e tecnologia de reciclagem relativamente estabelecida, comparando com outros sistemas de bateria (SUN *et al.*, 2017).

3.2. Reciclagem e recuperação de baterias automotivas

De modo geral, as baterias são motivo de preocupações socioambientais decorrentes de dois fatores fundamentais: o crescente volume de dispositivos comercializados anualmente, dos quais grande porcentagem vai para o lixo domiciliar e os impactos socioambientais gerados pelos eletrodos metálicos, eletrólitos e materiais usados nas embalagens das baterias, principalmente por causa da persistência ambiental, deposição e concentração em sedimentos, lixos e a bioacumulação em tecidos de animais (FURTADO, 2003).

3.2.1. Sistemas de coleta e triagem de baterias

A disposição final das baterias está associada a gestão ambiental de resíduos municipais, que inclui diferentes programas de coleta e sistemas classificação de bateria. Um estudo de avaliação do ciclo de vida realizado pela consultoria ambiental ERM em nome do governo britânico confirmou que a reciclagem de baterias gera benefício ambiental, especialmente quando usando tecnologias de recuperação de material existentes, como na indústria siderúrgica. Isto também é válido para a reciclagem de outros sistemas de bateria como Ni/Cd, e baterias de Li. No entanto, os impactos no ambiente causados pelas atividades de coleta, principalmente associadas ao transporte, superam os benefícios resultantes da reciclagem. A fim de beneficiar o meio ambiente, a tarefa é, portanto, minimizar o impacto associado à coleta. Isso seria possível integrando coleta dessas baterias com outros fluxos de resíduos e separar os materiais para posterior reciclagem na indústria siderúrgica (BERNARDES *et al.*, 2004).

O objetivo é minimizar a impactos unindo o transporte coleta convencional a coleta das baterias, permitindo então a reciclagem de baterias usadas. Este tipo de abordagem tem um benefício significativo para o meio ambiente e a economia, uma vez que evita Emissões de transporte. Primeiros exemplos de "Gestão resíduos integrados"

são vistos em vários países. Em alguns destes, o mesmo caminhão, que recolhe o papel, coleta as baterias também. A recolha de baterias, pilhas e de aparelhos elétricos é já vem ocorrendo em diferentes países e os resultados dependem principalmente do comportamento dos consumidores e dos fabricantes.

3.2.2. *Processo de separação, esgotamento e recuperação dos componentes*

A bateria ácida de chumbo é um produto industrial complexo, composto por vários materiais diferentes (JOLLY & RHIN, 1994). É constituída de componentes metálicos, solução ácida, plásticos e polímeros. Muitas empresas atuam no mercado, não apenas como fabricantes e fornecedores desse produto, mas sim com a reciclagem e recuperação das baterias como um todo.

Na reciclagem de baterias chumbo-ácido, estão envolvidas cinco etapas:

- (i) Trituração e separação do plástico;
- (ii) Esgotamento do ácido;
- (iii) Fusão do chumbo em forno rotativo;
- (iv) Separação e destinação da escória de fundição;
- (v) Refino do chumbo.

Como subprodutos do processo obtêm-se uma solução eletrolítica que é tratada em uma estação de tratamento de efluentes (ETE), a escória de fundição que pode ser armazenado em um aterro de resíduos perigosos controlado e os particulados que geralmente são armazenados em um *baghouse* e reutilizados no processo devido sua alta concentração de Pb. O fluxograma (Fig. 3.2) apresenta as etapas de reciclagem de uma bateria de chumbo ácido.

Em processos modernos de abertura e quebra da bateria, o contato humano é geralmente mínimo, pois são realizados em dispositivos mecanizados e confinados. Entretanto, dependendo do processo utilizado, as fontes comuns de impacto ambiental são: poeiras contaminadas com chumbo e eletrólito ácido; chumbo particulado; detritos contaminados. O processo de redução do chumbo consiste em isolar o chumbo metálico da mistura de várias substâncias obtidas da sucata de bateria: chumbo metálico, óxido de chumbo (PbO), sulfato de chumbo (PbSO₄) e outros metais, como cálcio, cobre, prata, antimônio, arsênio e estanho.

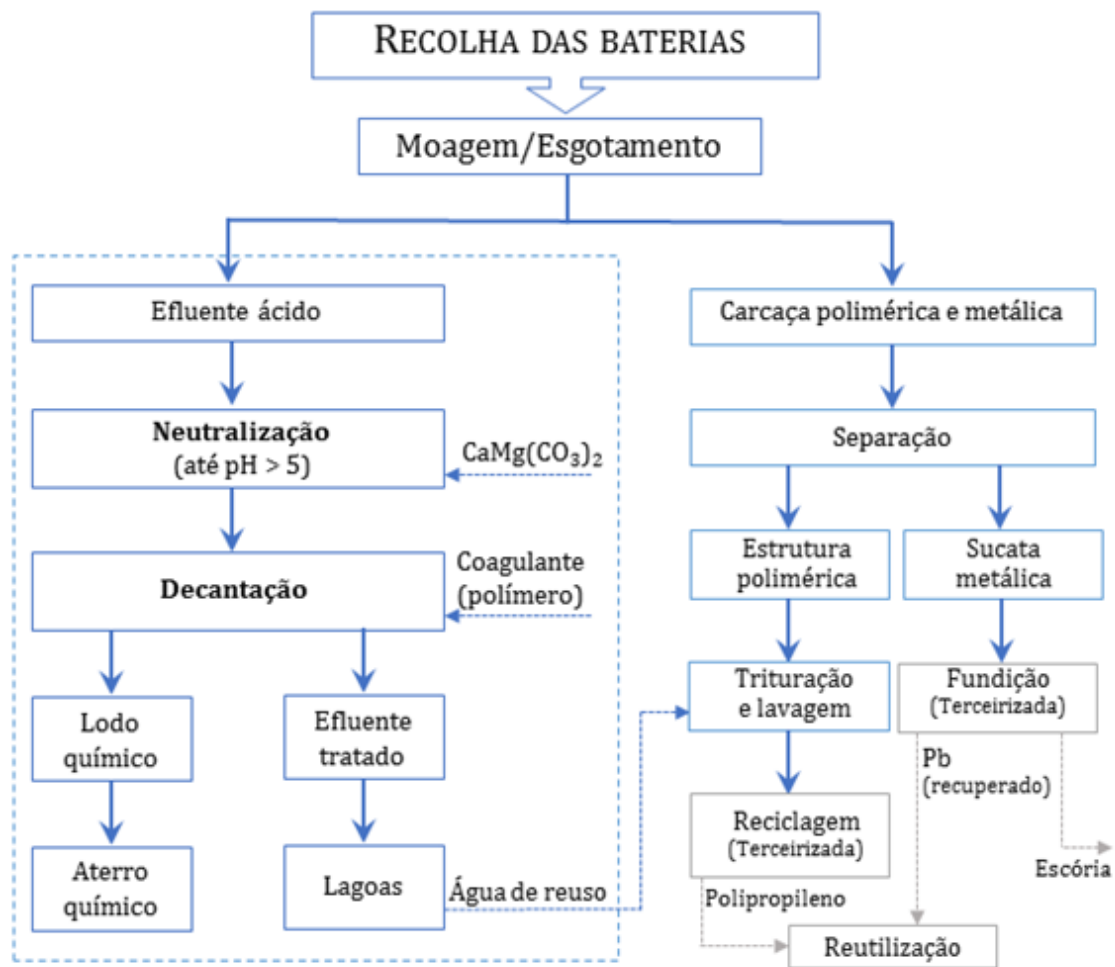


Figura 3.2. Fluxograma do processo de reciclagem das baterias de chumbo ácido.

Dentre as fontes comuns de impacto ambiental do processo recuperação destacam-se (KREUSCH *et al.*, 2007):

- (i) Rejeitos contaminados com chumbo;
- (ii) Poeira contaminada com chumbo (dos filtros);
- (iii) Emissão de SO_2 ;
- (iv) Emissão de compostos clorados;
- (v) Produção de escória;
- (vi) Descarte do líquido ácido.

Na literatura estima-se que em média são gerados cerca de 300 – 350 kg de escória para cada tonelada de chumbo metálico produzido, e cerca de 5% dessa escória são compostos de chumbo. O objetivo do processo de refinamento é remover quase todo o cobre, antimônio, arsênio, e estanho restantes, transformando o chumbo duro ou

antimonial, em chumbo mole. Esse processo pode ser muito poluente se nenhuma medida de controle for tomada.

O chumbo é o quinto metal mais abundante do planeta. Através dos séculos, devido às suas propriedades particulares, este metal tem numerosas aplicações, e a principal delas atualmente tem sido a fabricação de baterias automotivas. Além de importação, o abastecimento do mercado brasileiro de chumbo e de suas ligas é feito principalmente pela produção de chumbo secundário decorrentes principalmente da reciclagem de baterias automotivas (MA & QIU, 2015).

3.2.3. *Importância e necessidade da reciclagem das baterias*

Devido às exigências de controle ambiental e a preocupação da sociedade com a saúde, os atuais sistemas de produção de chumbo não atendem adequadamente as legislações, e por isso, somente no Brasil, foram fechadas empresas que em conjunto produziam 60.000 toneladas deste metal por ano e eram fontes diretas de emprego para 600 famílias. Em 1995, com o encerramento das atividades da Plumbum Mineração e Metalurgia S/A, na época a única empresa produtora no Brasil, a produção nacional de chumbo primário obtido do processamento de concentrados, quase que se extinguiu. As reservas de minério de chumbo conhecidas no país são pequenas e de baixo teor. Este fato, aliado principalmente ao alto custo de infra-estrutura portuária, à elevada carga fiscal, ao alto custo dos juros internos para o financiamento da produção e a proteção alfandegária insuficiente, resulta em desestímulo para a existência de uma indústria de chumbo primário no Brasil (FERRACIN *et al.*, 2002).

Cerca de 30% do chumbo de mineração se torna fonte da indústria transformadora de baterias, na qual a bateria de chumbo-ácido representa cerca de 60% das baterias vendidas em todo o mundo (MA & QIU, 2015; KREUSCH *et al.*, 2007). No Brasil, a produção anual de baterias automotivas é de aproximadamente 15 milhões de unidades, das quais 150.000 ton de chumbo podem ser recuperados. De acordo com a Resolução N° 257 do CONAMA (BRAZIL, 2005), os fabricantes e fornecedores são responsáveis pelo recolhimento e reciclagem de pilhas e baterias usadas, incluído as baterias de chumbo-ácido, com o objetivo de aumentar o reuso de chumbo, uma vez que a reciclagem se aplica à praticamente 100% destas baterias (FERREIRA *et al.*, 2007). Em sua estrutura interna uma bateria contém mais de 90% de chumbo metálico e pode ser imediatamente fundida. O chumbo pode ser reciclado seguidas vezes, obtendo-se um

metal secundário similar ao metal primário, desde que seja utilizada a tecnologia apropriada. A nível mundial o percentual de reciclagem de chumbo está em torno de 60%. No Brasil, este valor oscila entre 70% e 80% (MATOS & FERREIRA, 2007).

Apesar de o processo de recuperação de chumbo de baterias de chumbo-ácido ser realizado quase que em toda a gama produzida, a decomposição de sulfato de chumbo necessita alta temperatura de redução carbotérmica, maior que 1000°C, causando problemas ambientais, devido à emissão na atmosfera de partículas de chumbo (30-50 kg/ton) e dióxido de enxofre (cerca de 70 kg/ton) (SONMEZ & KUMAR, 2009).

Eventualmente, o destino dessas baterias é de grande preocupação ambiental, devido à alta toxicidade do chumbo. Embora a tecnologia de reciclagem tradicional de sucata de chumbo através da fundição é relativamente consolidada, a poluição de pela falta de tratamento adequada com líquido vem ocorrendo com frequência.

Entretanto, os principais problemas para o gerenciamento das baterias de chumbo ácido, podem ser observadas nas infra-estruturas de gestão ineficientes e diretrizes, poluição secundária durante a reciclagem e consciência pública insuficiente. As baterias de chumbo ácido passaram a ser um problema que exige mais atenção tanto da indústria e instituições de pesquisa mais do que nunca. É importante para entender os esquemas de reciclagem aplicados, pois geralmente consiste em uma série de etapas e a eficiência de cada passo irá eventualmente afetando a eficiência de reciclagem total das baterias.

3.2.4. Contaminação por metais

Alguns resíduos industriais que contém metais pesados como cádmio, cromo, cobre, níquel, mercúrio, chumbo e zinco, se drenados diretamente no meio ambiente, são altamente perigosos. Hoje em dia a contaminação por metais pesados caracteriza-se como um dos mais graves desastres ambientais (AFKHAMI *ET AL.*, 2010; HEGAZI, 2013; MANSOORIAN *et al.*, 2014). Neste sentido, o tratamento desses metais pesados é uma questão de grande interesse ambiental. Ao contrário dos poluentes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis, são altamente solúveis em água, têm uma tendência de bioacumular em organismos e muitos e uma grande parte destes íons são tóxicos e cancerígenos. Chumbo e zinco estão entre os metais pesados não necessários

mais tóxicos ao meio ambiente e com base na gravidade da poluição são incluídos na classe de poluentes tóxicos (MANSOORIAN *et al.*, 2014).

Íons de chumbo, zinco e ferro são despejados nas águas residuais a partir de diferentes fontes, tais como chapeamento, lavagem de baterias, fertilizantes fosfatados, minas, corantes, refinarias, papel e indústrias de celulose. A intoxicação com esses metais pode levar a insuficiência renal, fibrose pulmonar e câncer, além de efeitos negativos sobre sangue e ossos. Segundo a portaria 1469 do Ministério da saúde o padrão de aceitação para o consumo humano de chumbo, zinco e ferro é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5-5 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente.

A fim de prevenir os efeitos negativos destes metais na população e no meio ambiente, é necessário remover esses metais de efluentes antes do descarte. Dentre os métodos para a remoção de chumbo, zinco e ferro a partir de água incluem troca-iônica, osmose reversa, floculação, coagulação, extração por solventes, filtração química, absorção e eletrocoagulação. Cada método tem suas próprias vantagens e desvantagens. Métodos físicos, como por exemplo, troca-iônica, osmose reversa e eletrólise, são caros e ineficientes para o tratamento desses metais. (HUA *et al.*, 2012; MANSOORIAN *et al.*, 2014).

3.2.5. Minimização de resíduos gerados na reciclagem de baterias automotivas

A Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), em parceria com várias empresas produtoras de baterias automotivas no Brasil, desenvolveu um trabalho de orientação para minimizar os resíduos gerados no processo de reciclagem das baterias automotivas, que deve consistir em:

- (i) Recuperar plástico (polipropileno): esse material é separado das baterias automotivas abertas, depois passa por uma etapa de limpeza, seleção e separação onde seu destino final será novamente se tornar uma caixa ou tampa de bateria.
- (ii) Recuperar grelhas ou placas (chumbo): utilizado para produção do chumbo secundário (proveniente do processo de reciclagem do chumbo), com objetivo de ser utilizado para produção de novas baterias automotivas.
- (iii) Neutralizar a solução ácida (eletrólito): essa solução é retirada das baterias automotivas, colocadas em um tanque (reservatório), onde são neutralizadas e reprocessadas.

Dessa forma, as indústrias são responsáveis por aplicar uma logística de reciclagem que aborde tanto a reciclagem de fragmentos plásticos, recuperação de metais e tratamento da solução que além de ácida, é altamente contaminada por metais pesados. Cada uma dessas fases de tratamento contem necessidades de tratamento específicas, tornando assim, esse setor de grande importância dentro das indústrias.

3.2.6. Legislação para descarte - Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS

Com o crescimento dos problemas socioambientais causados pelos resíduos sólidos, a participação empresarial é clamada pela sociedade e órgãos do Estado para que desenvolvam práticas menos agressivas. Desde a década de 90, organizações procuram certificar sua gestão ambiental nos padrões definidos pela ISO 14001 e assim expõe sua intenção de prevenir a poluição, de buscar a melhoria contínua do seu desempenho ambiental e de se adequar a legislação. No entanto, os requisitos legais no Brasil se alteram constantemente e trazem consigo inovações, como a Lei 12.305/10 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010).

Portanto em 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (BRASIL, 2010) foi implantada no Brasil, que os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de pilhas e baterias são obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos (Art.33), incluindo nessa categoria fabricantes de pilhas, baterias, produtos eletroeletrônicos e seus componentes (CERQUEIRA-STREIT, 2015).

3.3. Processos para tratamento e reciclagem de baterias

Os restos metálicos podem estar sujeitos a diferentes processos de reciclagem, incluindo as técnicas de processamento de minerais, tratamento pirometalúrgico ou hidrometalúrgico. Os produtos do processo de reciclagem são ligas metálicas ou compostos, ou ainda soluções contendo íons metálicos.

As técnicas de processamento de minerais pretendem separar materiais de acordo com diferentes propriedades como densidade, condutividade, comportamento magnético, etc. Este tratamento é geralmente aplicado como pré-tratamento para

concentrar a fração metálica, a qual será conduzida a um sistema hidrometalúrgico ou a um processo de reciclagem pirometalúrgica (BERNARDES *et al.*, 2004).

Os processos pirometalúrgicos geralmente estão associados à produção de aço, ligas de ferro-manganês ou outras ligas metálicas e zinco, geralmente é recuperado por condensação como um pó. Fornos de pirólise com atmosfera controlada também são aplicados como um passo de pré-tratamento para remover mercúrio e matéria orgânica, como papel, plástico, etc (HANSMANN *et al.*, 2006). Os processos pirometalúrgicos operados a altas temperaturas são geralmente associados a altas emissões atmosféricas desde dioxinas, compostos de cloreto e mercúrio, que podem ser gerados no processo. Os processos hidrometalúrgicos estão ligados à lixiviação em meio ácido ou alcalino e processos de purificação a fim de dissolver a fração metálica, e recuperar metais que poderiam ser utilizadas pela indústria química.

3.3.1. *Processos hidrometalúrgicos*

O processamento de metais utilizando técnicas hidrometalúrgicas vem se tornando um método bem estabelecido e eficiente para recuperação de metais a partir de matérias-primas. Na Bélgica, a empresa MMM-Sedema desenvolveu um processo de reciclagem de baterias de zinco-carbono e manganês-alcalina, onde as baterias são mecanicamente processadas para recuperar a fração metálica (separação magnética e por diferença de densidade). Os resíduos gerados nesse processo consistem em um pó preto composto basicamente de carbono, manganês e zinco. O pó é lixiviado e uma solução rica em manganês e zinco é produzida. A solução é purificada e sais de manganês e zinco são produzidos (BERNARDES *et al.*, 2004).

Outro processo que já foi desenvolvido nos EUA, baseia-se no tratamento de uma mistura de pilhas de células secas. O processo BATENUS consiste em vários passos de tratamento mecânico e técnicas de processamento hidrometalúrgico. Uma triagem automática é aplicada individualmente nas baterias. São gerados fluxos de baterias com diferentes composições. As baterias que contêm mercúrio são separadas e tratadas sozinhas. As baterias tornam-se frágeis após um tratamento criogênico e as frações são separadas por diferenças de tamanho, densidade e características magnéticas. O pó preto resultante dos lixiviados com ácido sulfúrico e os metais são recuperados por eletrólise e eletrodialise. Outro processo baseado numa combinação de extração de solvente, troca iônica e membrana está em operação em alguns locais da

Europa. O processo utiliza técnicas de moagem para a separação de materiais e reações de redução de metais em temperatura ambiente (LAIN, 2001).

3.3.2. *Processos pirometalúrgicos*

No caso dos processos pirometalúrgicos, existem duas possibilidades de tratamento: processos de metalurgia secundária, que usa baterias como matéria-prima e processos criados especificamente para baterias. O uso de baterias como matéria-prima na produção de aço é um processo, entre outras possibilidades, para a reciclagem de baterias. Neste caso, os metais presentes nas baterias, tais como ferro, cromo, níquel e manganês, podem ser utilizados para ajustar a composição do aço. Compostos perigosos, como o cádmio, cobre e zinco, podem ser diluídos no processo para que sua presença não interfira nas propriedades de aço (BERNARDES *et al.*, 2004).

Alguns problemas metalúrgicos podem ser associados a esta prática como os limites na concentração de cromo, cobre e níquel na produção de aço. Esses elementos podem ser considerados contaminantes e suas concentrações devem ser controladas para evitar a deterioração do aço. O zinco e o cádmio evaporaram nas altas temperaturas de produção de aço. Depois de deixar o forno, a fase de vapor reage com o oxigênio e gera uma poeira perigosa. O mercúrio tem problemas semelhantes, porque esse elemento se concentra nas poeiras. O cromo tende a se concentrar na escória produzida, transformando a escória em perigosa e diminui as possibilidades de uso em materiais de construção civil (SULLIVAN & GAINES, 2012). Portanto, a utilização de baterias como matéria-prima na produção de aço é restrita a baterias pré-classificadas e sem mercúrio. Geralmente este processo é aplicado apenas para sistemas contendo zinco-carbono e manganês-alcálico (BERNARDES *et al.*, 2004).

O processo de fundição imperial (ISP) avaliou a reciclagem de baterias de zinco-carbono na produção de zinco na Alemanha. Outro processo em que a Alemanha desenvolveu para as baterias contendo zinco é o processo WAELEZ, usado na recuperação de metais de poeiras por meio de um forno rotativo, onde é possível recuperar Zn, Cd e Pb (MOURA BERNARDES *et al.*, 2003).

Processos criados especificamente para reciclar baterias incluem diferentes técnicas pirometalúrgicas:

1. Pirólise: a água e o mercúrio são evaporados, condensados e separados. Os compostos orgânicos são destruídos termicamente e emitido como um gás junto com a água.
2. Redução: a fração metálica que permanece no forno após a pirólise e é tratada pela redução a temperaturas em torno de 1500 °C. O agente de redução é o carbono produzido pelo processo de pirólise, produzindo ligas metálicas.
3. Incineração: o gás gerado na pirólise é incinerado a temperaturas em torno de 1000 °C e depois apagadas para evitar a geração de dioxinas. As lamas geradas no processo contém mercúrio e devem ser tratadas por destilação. As águas residuais do processo de lavagem de gases devem ser tratadas em uma estação de tratamento de efluentes.

RECYTEC é um processo suíço criado em 1989 especificamente para a reciclagem de misturas de baterias. A sucata de aço e o pó de zinco livre de mercúrio são obtidos por pirólise e separação magnética, os quais são enviados para processos de reciclagem específicos. Hoje em dia é usado para a reciclagem de todos os tipos de baterias com exceção de baterias Ni/Cd, bem como na reciclagem de lâmpadas de mercúrio (BERNARDES *et al.*, 2004).

SUMIMOTO é um processo japonês totalmente pirometalúrgico usado na reciclagem de todos os tipos de baterias, com exceção das baterias Ni/Cd (ESPINOSA *et al.*, 2004). Baseia-se na pirólise onde o mercúrio é recuperado do gás gerado na fase de redução, e o zinco é recuperado como um pó e é destinado a produção de uma liga de ferromanganês.

3.4. Tratamento de efluentes de baterias

Quando materiais sólidos estão em contato com um líquido, alguns dos compostos podem se dissolver. A dissolução de compostos individuais determina a composição do lixiviado, sendo que o processo de lixiviação pode ocorrer através da exposição dos materiais a diversos ambientes. Há um grande número de fatores que podem atuar sobre a taxa em que os compostos dos materiais são dissolvidos, dentre eles pH, potencial de oxirredução, entre outros (BERNARDES *et al.*, 2004).

As divisórias internas das baterias são comumente feitas de papel, plástico ou metal. Várias condições que podem se desenvolver em um aterro afetam a taxa em que

os materiais serão degradados ou decompostos. As seguintes condições podem afetar a taxa de degradação: a natureza do material, o grau de carga elétrica deixada na bateria, a extensão da exposição ao lixiviado de aterro e o teor de oxigênio do aterro sanitário. A mobilidade dos metais em um aterro sanitário e o potencial de contaminação das águas subterrâneas, também é controlada por várias condições. Essas condições incluem o projeto, construção, operação e manutenção do aterro sanitário (por exemplo, o revestimento, características do solo, sistemas de coleta e detecção de lixiviação, etc.) (LUND *et al.*, 1996).

A liberação de metais de uma bateria para um aterro tem como principal problemática o potencial desses metais em contaminar as águas subterrâneas. Entre os metais presentes em baterias, mercúrio, cádmio e chumbo são os que apresentam os principais problemas ambientais. O impacto dos metais presentes nas baterias no meio ambiente ainda está sendo pesquisado, uma vez que os requisitos para o controle da poluição em aterros sanitários e incineradores está se tornando cada vez mais rigoroso. Além disso, a medição de poluentes e as análises de avaliações de risco estão sendo aprimoradas (BERNARDES *et al.*, 2004).

Atualmente, em indústrias de pequeno e médio porte, um dos métodos mais utilizados é a precipitação química. A maior desvantagem deste método é a indesejável produção de uma quantidade significativa de lama química. Além disso, não raras vezes, este processo não consegue atender aos limites estipulados pela legislação. Processos como a separação por membranas e a eletrocoagulação são empregados no tratamento de pequenos volumes de efluentes, pois apresentam ao alto custo operacional. Entre as vantagens dos métodos de adsorção, troca iônica e biossorção frente aos outros métodos estão: a capacidade de tratar um grande volume de efluente (EOM *et al.*, 2005), eficiência e facilidade operação.

Nos processos de sorção são utilizados adsorventes tais como sílica, carvão ativado e alumina ativada. Este método é limitado na remoção seletiva de compostos de águas residuárias (EOM *et al.*, 2005). A troca iônica utiliza resinas sintéticas ou zeólitas. A alta capacidade de regeneração dos trocadores iônicos constitui é uma das mais importantes vantagens deste processo. Aliado a esta característica soma-se a alta capacidade das resinas e uma excelente estabilidade física, química e térmica. Além disto, a troca iônica pode ser uma técnica de separação seletiva, que consegue a remoção completa de metais pesados de águas residuárias, mesmo que contenham apenas alguns traços de metais (ALGUACIL *et al.*, 2004; ERNEST *et al.*, 1997). No

entanto, geralmente, os adsorventes e trocadores iônicos apresentam custos elevados (VOLESKY, 2001). Devido a sua alta toxicidade, águas residuárias industriais devem ser tratadas antes de serem descartadas e/ou reutilizadas.

3.4.1. Precipitação química

A precipitação química é indubitavelmente o método mais utilizado para o tratamento de efluentes da indústria de baterias e galvânica encontrado na literatura.

A precipitação de metais ocorre pela formação de hidróxidos metálicos, devendo ser verificada a curva de solubilidade dos metais (pH *versus* solubilidade). A maior dificuldade é a precipitação concomitante de diversos metais, sem que as curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas. Deve-se observar também se as concentrações mínimas obtidas pelo tratamento quando a precipitação ocorre em um pH comum a diversos metais são inferiores aos limites estabelecidos para lançamento nos corpos receptores ou na rede coletora.

As principais vantagens da precipitação química estão no fato da tecnologia e agentes alcalinizantes estarem disponíveis, especialmente a cal, que é de custo muito baixo. Além disso, a operação e manutenção dos equipamentos é relativamente simples se o objetivo é estritamente tratar o efluente (PEREIRA NETO *et al.*, 2008).

Esse método convencional de tratamento de efluentes industriais contendo metais em solução aquosa consiste na elevação do pH do meio até valores acima de 9,0, promovendo condições de baixa solubilidade dos hidróxidos dos metais que se precipitam sob a forma de hidróxidos ou complexos diversos. Devido às condições de elevada supersaturação, os sólidos formados são coloidais e requerem etapas de refino para sua separação da fase líquida residual. Uma quantidade considerável de precipitado (lama) usualmente classificado segundo a norma ABNT-NBR 10.004/2004 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004) como resíduo classe I, perigoso e tóxico, é gerado como resíduo do processo de tratamento.

A disposição final da lama gerada deve ser realizada em aterros industriais controlados ou, quando possível, pode ser enviada para co-processamento em fornos de *clínquer*, o que representa custos significativos de implantação e manutenção, consistindo, ainda, em um impacto ambiental negativo considerável (FERRARI GUALBERTO, 2009).

3.4.2. Troca iônica

A troca iônica pode ser definida como a transferência de um íon, podendo ser cátion ou ânion, presente na fase fluída para uma fase sólida. Os sistemas de troca iônica contêm duas fases independentes, onde uma é constituída pela solução e a outra pela resina trocadora de íons. No caso mais simples, a solução possui dois eletrólitos (cátion e ânion) e o solvente, enquanto a resina possui sua forma iônica ligada ao grupo funcional e o solvente que fica retido no interior dos poros. Nesta transição de fase, este íon liga-se no sólido ao deslocar outro íon de espécie distinta, porém com o mesmo tipo de carga que se encontra inicialmente na fase fluída (Fu & Wang, 2011). O processo de transferência de cátions ou ânions ocorre até que se estabeleça o equilíbrio (BORBA, 2009).

Os íons difusíveis, ou ainda contra-íons, ficam retidos nos sítios dos trocadores iônicos pela ação das forças de van der Waals e outras forças (HELFFERICH, 1962). As interações eletrostáticas entre o grupo funcional e os contra-íons, na resina, são interações de longo alcance e cobrem distâncias maiores do que o raio molecular (JANSEN *et al.*, 1996). Em contrapartida, a força de van der Waals é de curto alcance e sua magnitude diminui rapidamente com a distância (DENBIGH, 1971).

O processo de troca iônica depende da natureza das espécies iônicas, tais como tamanho, carga e grau de hidratação. Estes fatores influenciam a capacidade de troca iônica, a qual se refere à quantidade total de íons trocáveis (OLIVEIRA, 2008). A forma iônica dos íons em solução é influenciada por parâmetros como concentração, pH, força iônica e ainda a presença de outras espécies.

O fenômeno de troca iônica assemelha-se a adsorção, pois em ambos os casos, uma espécie é extraída por um sólido de uma fase fluída. A principal diferença característica entre os dois fenômenos é que a troca iônica, em contraste com adsorção, é um processo estequiométrico, isto é, todo íon que é retirado da solução é substituído por uma quantidade eletricamente equivalente de outra espécie iônica. Por outro lado, na adsorção uma espécie, que pode ser um eletrólito ou um não eletrólito, é extraída da solução sem ser substituída por outra espécie (HELFFERICH, 1962). A adsorção é frequentemente não estequiométrica (BARROS *et al.*, 2006; BORBA, 2009).

Vários trabalhos reportam a utilização do processo de troca iônica na remoção de metais pesados de diversos de diferentes efluentes industriais. O trabalho de Zvezdov e Ishigure (2003) avaliou a remoção de Co^{2+} de águas residuais de um processo de

corrosão. Janin *et al.*, (2009) utilizou a resina de troca iônica para remover As, Cu e Cr de lixiviado de madeira tratada por CCA (Arseniato de cobre cromado). O sistema ternário $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Na}^+$ foi testado por Borba *et al.*, (2012), obtendo excelentes resultados aplicando-as em colunas de troca iônica.

3.4.3. Processos de sorção

O processo de sorção pode ser definido como sendo a concentração ou acumulação de íons ou moléculas sobre uma superfície absorvente, devido à ação de fenômenos simultâneos bastante distintos. Na adsorção, onde as moléculas de um soluto são atraídas para sítios vagos na superfície de um substrato, fixando-se nestes locais em virtude da ação de forças físicas ou de ligações químicas. Quando a sorção dos metais dissolvidos está baseada na atividade química da biomassa microbiana ou do resíduo vegetal morto é denominada de biossorção, sendo o fundamento para uma nova tecnologia na remoção e recuperação desses metais (BARROS *et al.*, 2006).

3.4.3.1. Adsorção

O processo de adsorção sólido-líquido consiste na habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes em soluções aquosas, na qual os componentes dessas substâncias podem ser separados da fase fluida. O componente a ser adsorvido é denominado adsorbato, enquanto o material sólido, no qual o adsorbato fica retido é chamado adsorvente. A adsorção é um fenômeno de superfície, de forma que os sólidos com grandes áreas superficiais pode ser considerados adsorventes em potencial (RUTHVEN, 1984).

Em decorrência às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, pode-se distinguir em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) (BHATNAGAR & SILLANPAA, 2010; DĄBROWSKI, 2001). Fisissorção, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível e o resultado são forças intermoleculares de atração relativamente fracas, entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. A substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície (DĄBROWSKI, 2001).

Na quimissorção são formadas interações fortes, com energias características de ligações químicas ou ligações químicas propriamente ditas entre as moléculas de adsorvente e adsorbato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química acontece em uma única camada (monocamada) em que, geralmente a adsorção física ocorre anteriormente. Ao contrário da adsorção física, a adsorção química é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação, assim a variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF *et al.*, 2005).

A adsorção é considerada por possuir algumas vantagens em comparação à outras técnicas, no que se refere ao tratamento de efluentes e reutilização de água. Este processo possui custo inicial baixo, flexibilidade e simplicidade de projeto, fácil operação, maior remoção de substâncias orgânicas, não afetada por substâncias tóxicas (RUTHVEN, 1984; AMIN, 2008; MAHMOODI *et al.*, 2011; RAFATULLAH *et al.*, 2010). A adsorção também não resulta na formação de substâncias nocivas (CRINI, 2006). Os processos sortivos são efetivos em condições de baixas concentrações de poluentes presentes em solução. Ademais, este processo pode remover e/ou minimizar uma ampla variedade de poluentes, possuindo uma grande aplicabilidade no controle de poluição de água (BHATNAGAR & SILLANPAA, 2010).

3.4.3.2. Biossorção

Uma solução técnica e economicamente viável empregada na remoção desses contaminantes é a biossorção, que é definida como sendo um processo em que se utiliza biomassa vegetal ou micro-organismos, na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido (VOLESKY, 2004). A biossorção ainda pode ser definida quando a sorção dos metais dissolvidos está baseada na atividade química da biomassa microbiana ou do resíduo vegetal morto (BARROS *et al.*, 2006; GADD, 2009). Um material de origem biológica para ser utilizado como biossorvente deve apresentar as seguintes características: ter baixo custo e ser reutilizável; deve ter um tamanho de partículas, forma e força mecânica apropriada para ser usado em biorreatores sobre condições de fluxo contínuo; a captura do metal deve ser eficiente e rápida; a separação do biossorvente da solução deve ser rápida, eficiente e barata; deve

possuir uma alta seletividade; a regeneração deve ser seletiva de metal e economicamente viável (FOMINA & GADD, 2014).

A efetividade de um bioissorvente irá depender de parâmetros como pH da solução, tipo de metal, concentração do íon, concentração da biomassa, volume, temperatura, ocorrência de pré-tratamento físico ou químico da biomassa, presença de vários ligantes na solução, sistema operacional empregado e da composição do efluente (KAPOOR AND VIRARAGHAVAN, 1995; MICHALAK *et al.*, 2013). O processo de bioissorção ocorre em diferentes etapas, que compreende a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal. A bioissorção envolve uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida (adsorvato). É nesta fase que se encontram as espécies dissolvidas que serão adsorvidas pelo fato de o material adsorvente apresentar uma grande afinidade com tais espécies. O adsorvato é atraído pelo adsorvente por diferentes mecanismos. Sendo que cada mecanismo de remoção de metal pode ser diferente de um bioissorvente para outro, devido ao fato dessa remoção estar ligada aos grupos funcionais químicos existentes em sua estrutura (MÓDENES *et al.*, 2011).

Os mecanismos envolvidos no processo de bioissorção se diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies utilizadas, a origem da biomassa e seu processamento. Esses mecanismos compreendem: complexação, (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies); coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente); quelatação, (complexos formados por um composto orgânico são unidos ao metal por pelo menos dois sítios); troca iônica, (formação de espécies moleculares através do intercâmbio de íons); adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico); precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do despejo (Volesky, 2004). Qualquer um destes mecanismos ou uma combinação destes pode ocorrer, imobilizando uma ou várias espécies metálicas na biomassa. Os íons são atraídos pelos sítios ativos na superfície da partícula, onde existem diferentes grupos funcionais responsáveis pela união daqueles à superfície da partícula, tais como fosfato, carboxila, sulfeto, hidroxila e amina (PIETROBELLI *et al.*, 2009).

A bioissorção surge como um processo alternativo ou suplementar em decorrência de características como preço reduzido do material bioissorvente, aplicação em sistemas com capacidade de desintoxicar grande volume do efluente com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica. A

biossorção é uma técnica empregada para remoção ou recuperação de metais pesados que se mostre bastante eficiente e é economicamente viável em comparação aos tratamentos convencionais. Além disso, a mesma possibilita a utilização de resíduos agroindustriais como biossorventes fazendo com que haja o reaproveitamento dos mesmos (LORENA *et al.*, 2014).

3.4.4. Cinética de transferência de massa

A cinética de transferência de massa descreve a velocidade em que as moléculas do adsorbato são removidas pelo material, a qual depende das características físico-químicas do adsorbato como, por exemplo, natureza, massa molecular e solubilidade. A cinética também é influenciada pelas características morfológicas e químicas do material removedor. Além disto, pode ser influenciada por parâmetros operacionais como o pH, concentração da solução, temperatura, entre outros. A cinética de remoção é de fundamental importância para determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a remoção em sistemas de tratamento de efluentes (DĄBROWSKI, 2001; PLAZINSKI *et al.*, 2009).

Nesses processos a velocidade de remoção na superfície do material é, geralmente, rápida, de maneira que a velocidade global do processo é controlada pelas resistências à transferência de massa externa e interna. A determinação de intensidade de cada resistência, e quais realmente limitam e influenciam o processo de remoção não é uma tarefa simples, pois requer uma análise aprofundada dos dados experimentais (RUTHVEN, 1984).

O processo global pode ser controlado pelas etapas difusivas ou por uma composição delas, a magnitude da resistência de cada etapa pode variar de acordo com as condições operacionais, bem como com as características morfológicas e químicas do adsorvente e do adsorbato (FOGLER, 2006; RUTHVEN, 1984).

O mecanismo de transferência de massa de processos de sorção em geral (e.g. adsorção, troca iônica, biossorção, etc) pode ser limitado por uma ou mais das etapas sucessivas a seguir, conforme apresentado na Figura 3.3, determinando desta forma a etapa limitante do processo global (WEBER & SMITH, 1986):

- 1) Transporte no seio da solução: envolve o movimento do material a ser adsorvido (adsorbato) através do seio da solução líquida para a camada limite ou limite fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.

- 2) Transporte por difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
- 3) Transporte através dos poros: envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e de difusão ao longo da superfície do adsorvente, (difusão interna).
- 4) Adsorção: ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

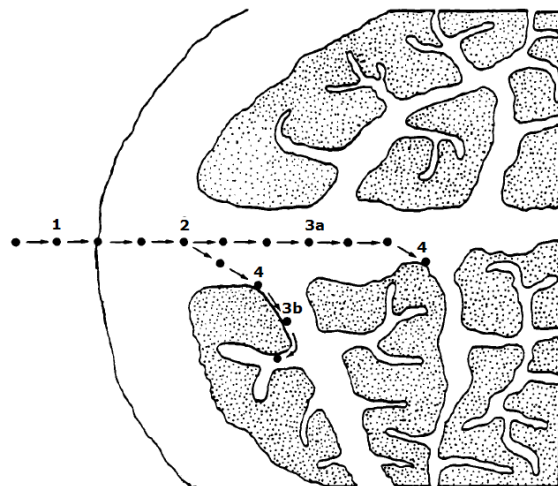


Figura 3.3. Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos (WEBER & SMITH, 1986; Adaptado).

No caso da dessorção, o processo acontece no sentido inverso dessas quatro etapas, fatores como temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, agitação, tamanho das moléculas de adsorbato, distribuição e tamanho dos poros podem afetar a velocidade de adsorção as espécie.

3.4.5. Sistema leito fixo

Os experimentos em sistema fechado e batelada podem fornecer informações preliminares, como efeito do pH, da concentração inicial do adsorbato na solução e do

efeito da granulometria do adsorvente no processo de adsorção. Processos em sistema fechado e batelada são geralmente utilizados em laboratório para o estudo de tratamento de pequenos volumes de efluentes, porém a extrapolação dos resultados para escala industrial é pouco satisfatória, onde grandes volumes de águas residuais são continuamente gerados. Muitas destas informações obtidas no sistema fechado são úteis para estudos em sistema de leito fixo.

Sistemas de leito fixo são considerados um separação altamente seletivo, a qual pode remover até mesmo traços de componentes de grandes volumes de soluções diluídas (ALMEIDA NETO, 2011).

O sistema operacional de leito fixo consiste em um leito previamente empacotado onde o fluido a ser tratado é colocado em contato com o sólido adsorvente, através de uma corrente em fluxo ascendente ou descendente a uma taxa constante (GEANKOPLIS, 1993). Para minimizar os efeitos de caminhos preferenciais, que poderiam surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido, geralmente é utilizado o escoamento no sentido ascendente do fluido de alimentação (MELO, 2007), levando em consideração também que se o fluxo for descendente, pode ocorrer à compactação do leito e, conseqüentemente, maior perda de carga.

Os projetos de sistemas de adsorção que operam em leito fixo consistem na percolação de um fluido contendo o material a ser removido (adsorbato) através de uma coluna previamente empacotada por um leito de material adsorvente e, na passagem pela coluna ocorre a remoção gradativa do adsorbato, levando à purificação do fluido. Há então a formação de uma zona de transição, conhecida como zona de transferência de massa (ZTM), a qual correspondente a fração do leito que não é utilizada efetivamente no processo de adsorção (FIORENTIN, 2009), também referida como altura não utilizável do leito H_{UNB} . Este pode ser obtido a partir das curvas de ruptura experimentais que são obtidas através da concentração de saída em função do tempo (MELO, 2007).

A capacidade utilizável da coluna refere-se à área superior à curva até o ponto de ruptura (t_b) e a H_{UNB} , por sua vez corresponde à parte da curva compreendida entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação. O comportamento ideal para a curva de ruptura seria do tipo degrau, no qual a concentração de soluto na saída da coluna deveria ser nula, indicando que todo o soluto foi removido pelo adsorvente, até o momento em que a coluna esteja saturada, saltando instantaneamente para a concentração de alimentação.

Quando não há uma legislação vigente que determina a concentração permitida no descarte destes efluentes assume-se uma porcentagem baseada na concentração inicial. Geankoplis (1993) sugere que o tempo de ruptura pode ser tomado na faixa de concentrações de saída correspondentes à $Ct/C_0 = 0,01$ e $0,05$. No entanto, com o passar do tempo de operação a concentração do soluto na saída passa a aumentar até que a razão Ct/C_0 seja igual a 1, nesta etapa ocorre o completo esgotamento da coluna, sendo que a concentração na saída passa a ser igual à de entrada, visto que o adsorvente está completamente saturado. Na prática uma coluna de adsorção não é operada até a saturação e geralmente a operação é interrompida no ponto de ruptura, pois, de acordo com a legislação, esse é o limite máximo permitido para lançamento (FIORENTIN, 2009).

O comportamento da altura não útil do leito H_{UNB} pode ser detalhado conforme a Figura 3.4, para um sistema de fluxo ascendente de alimentação.

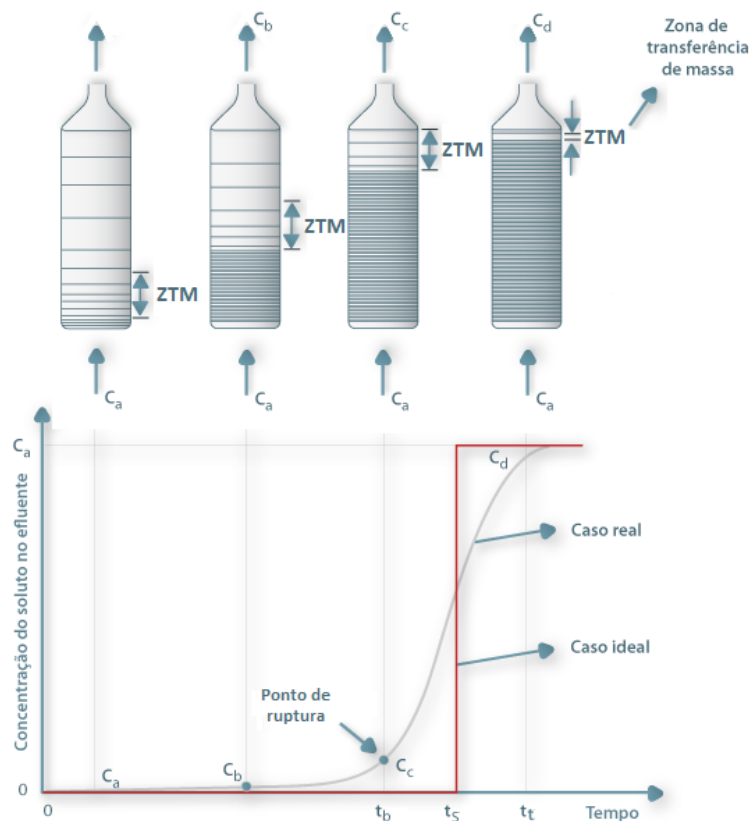


Figura 3.4. Perfil de saturação da coluna de adsorção em leito fixo.
Fonte: FEUP (2013).

A capacidade total da coluna, quando o leito atinge a concentração C_0 , é equivalente à área da curva $(1 - Ct/C_0)$, representada pela integral no tempo total de

operação, sendo C_0 a concentração da solução de alimentação (mg L^{-1}) e C_t é a concentração de soluto na saída da coluna (mg L^{-1}), conforme a Figura 3.5.

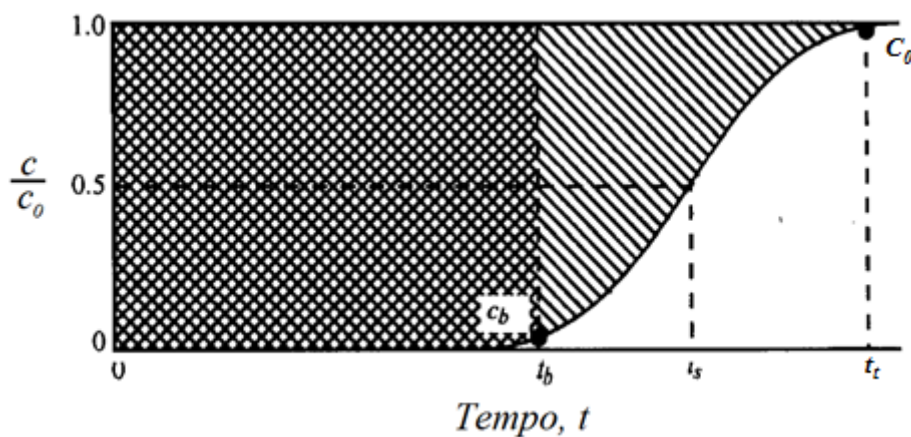


Figura 3.5. Curva de ruptura.
Fonte: Adaptada de GEANKOPLIS (1993).

O perfil da curva de ruptura dependerá da isoterma de adsorção, vazão, taxa de transferência de massa para as partículas e da difusão nos poros, pois se o comprimento da ZTM for relativamente pequeno comparado à altura total do leito, a curva de ruptura será mais inclinada, e dessa forma, a maior parte da capacidade de adsorção do sólido será utilizada até o ponto de ruptura (GEANKOPLIS, 1993). Em contrapartida, se a ZTM for quase tão longa quanto o leito, a curva de ruptura é geralmente extensa, e nesse caso, menos da metade da capacidade do leito será utilizada (McCABE *et al.*, 2005). Em alguns casos, a ZTM consegue ser maior do que a própria altura da coluna, tornando o projeto impróprio, uma vez que logo no início da operação se observa a presença do adsorbato na corrente de saída. Conclui-se então, que quando menor for a ZTM, mais próximo da idealidade estará o sistema (BORBA, 2009), indicando maior eficiência do processo.

Além disso, a operação em leito fixo permite a operação contínua em ciclos de adsorção-dessorção do material adsorvente, possibilitando um melhor aproveitamento do material adsorvente e uma vantagem econômica. Após a saturação da coluna, o adsorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas ou, então, substituído por um novo adsorvente (SCHEUFELE *et al.*, 2015)

3.5. Fatores que influenciam os processos de remoção dos metais

O pH da solução de metal foi identificado como um dos parâmetros mais importantes que afetam o processo de remoção. Os prótons presentes na solução podem influenciar na carga da superfície do material, além da possibilidade de competir com o adsorbato, quando este se apresenta carregado positivamente, pelos sítios ativos do material removedor (ESCUADERO *et al.*, 2017). A influência do pH do meio pode abranger ainda alterações na dissociação dos metais na solução e, também, nas reações químicas destes na solução com a sua hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos, reações redox, precipitação, entre outras. O pH pode atuar fortemente na especiação e disponibilidade dos metais pesados para o processo de remoção (DAS & DAS, 2013; DENG *et al.*, 2015).

Um parâmetro importante a ser inicialmente avaliado é o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo mínimo de contato necessário entre o material e a solução metálica para que a concentração residual dos íons de interesse esteja constante. Para diferentes condições de operacionais o tempo de equilíbrio pode variar (FAROOQ *et al.*, 2010).

Outro importante parâmetro que influencia a captura do soluto para a superfície do material é a força iônica (BORROK & FEIN, 2005; DAUGHNEY & FEIN, 1998). O efeito da força iônica pode ser atribuído à competição entre íons, alterações na atividade do metal ou nas propriedades da dupla camada elétrica (SCHIEWER & VOLESKY, 2000).

Os principais fatores que influenciam a remoção são a concentração inicial dos metais na solução e a massa de material adsorvente utilizado. A sorção, por exemplo, pode ser aplicada em uma ampla faixa de concentração metálica. A capacidade de sorção é limitada pelo número de sítios ligantes na adsorvente. Para elevadas concentrações de íons metálicos, sem variação da massa do adsorvente, a capacidade de sorção aumenta, enquanto que a eficiência de remoção diminui, já que os sítios são saturados mais rapidamente (SAHIN *et al.*, 2013; SANDAU *et al.*, 1996).

Para baixas concentrações iniciais de metais o processo é mais lento, pois a razão entre mols de soluto e área superficial disponível é baixa (JNR & SPIFF, 2005). Nestes casos, pode-se utilizar pequenas dosagens de adsorvente para se atingir a capacidade máxima de remoção metálica, e assim o rendimento de sorção aumenta e a porcentagem de remoção diminui, já que a quantidade de sítios disponíveis é menor (SANTOS, 2016).

3.6. Materiais adsorventes e seu papel na remoção de metais

Os tratamentos aplicados a efluentes que contém metais pesados vem sendo amplamente estudados e utilizam diversos tipos de materiais, com diferentes propriedades, que vão de acordo com a necessidade de cada processo. Para esses processos buscam-se, de uma maneira geral, materiais que tenham além do potencial de remoção, disponibilidade e viabilidade econômica. Os materiais podem ser de diferentes proveniências, seja biológica, mineral ou polimérica.

3.6.1. Dolomita

A dolomita é um mineral comumente encontrado no calcário, o qual apresenta baixo custo de aquisição e em abundância em todo o mundo (ALBADARIN *et al.*, 2012a). Tem como composição 30,4% CaO, 21,7% MgO, 47,7% CO₂, possui peso molecular de 184,4 g mol⁻¹, dureza entre 3 e 4 Mohs e densidade relativa de 2,85. Sua estrutura é trigonal romboédrica e é um mineral de cor rósea, que está classificado na classe dos carbonatos, com propriedades muito similares a calcita (KLEIN & DUTROW, 2012).

No mundo existem várias jazidas, principalmente nos países europeus, na Rússia, Brasil, México e Estados Unidos (WARREN, 2000). No Brasil, especificamente, encontra-se na região de Minas Gerais. Porém, com o passar dos anos, as alterações das condições de sedimentação para a formação do mineral, tais como, mudanças nas condições de profundidade de enterramento, composição química das águas, temperatura e pressão, fizeram com que a dolomita alterasse sua estrutura de acordo com os fatores pré-existent (TITLOYE *et al.*, 1998; WARREN, 2000).

Atualmente, o principal uso da dolomita é na fabricação de cimento e aterro, devido ao seu baixo custo. Tem propriedades semelhantes aos da pedra calcária, e por vezes conhecido como magnésio-calcário na indústria (DUFFY *et al.*, 2006). Devido às suas características como dureza elevada e densidade, dolomita é amplamente utilizada na fabricação de vidro, cerâmica, siderurgia, controle de obras e construção. Na agricultura, a dolomita, é aplicada no solo para corrigir a acidez e promover o crescimento das plantas, uma vez que o cálcio, ao reagir com o hidrogênio em excesso, diminui a concentração dos íons H⁺, elevando o pH do solo. O calcário dolomítico

proporciona cálcio e magnésio ao solo, além de neutralizar a acidez gerada por fertilizantes nitrogenados, aumentando o cultivo e o conteúdo orgânico do solo.

A dolomita pode ser considerada tanto um mineral como uma rocha. O grupo tem como fórmula geral $AB(\text{CO}_3)_2$, em que A pode ser tanto de cálcio, bário ou estrôncio e o B pode ser um ferro, magnésio, zinco ou manganês. A quantidade de cálcio e magnésio na maioria das espécies é proporcional, mas ocasionalmente um elemento pode ter uma presença ligeiramente maior do que o outro. Podem estar presentes, em pequenas quantidades, ferro e manganês (WALKER *et al.*, 2003).

A dolomita possui uma rede cristalina composta por camadas alternadas de Ca^{2+} e Mg^{2+} , separadas por camadas de CO_3^{2-} (ALBADARIN *et al.*, 2012b), conforme pode ser visto na Figura 3.6:

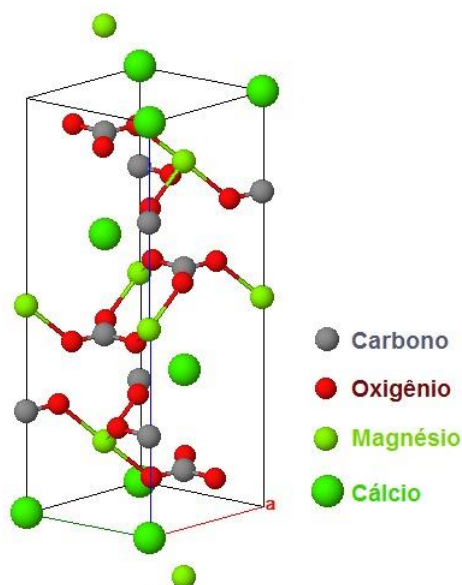


Figura 3.6. Estrutura química da dolomita mineral.

A Figura 3.6 representa a cela unitária da dolomita. A formação usual da dolomita mostra a estrutura em camadas de carbonatos (cinza e vermelho) separados por diferentes camadas de íons de cálcio (verde) e magnésio (verde claro).

A dolomita estequiométrica ou ideal tem como fórmula $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, com ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, com parâmetros de rede $a = 4,8 \text{ \AA}$, $b = 4,8 \text{ \AA}$ e $c = 16 \text{ \AA}$, sendo cristalizada no sistema romboédrico, alongada segundo o eixo cristalográfico “C” e apresentando Ca e Mg em proporções molares equivalentes. Sua característica principal são as camadas intercaladas de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+}) regularmente alternadas entre os ânions $(\text{CO}_3)^{2-}$, conforme a Figura 3.6.1 Este fato

ocasiona uma estrutura estável, com ângulos cristalográficos ligeiramente diferentes daqueles da calcita e com uma simetria distinta, devido ao menor tamanho do íon Mg^{2+} em relação ao do Ca^{2+} (BOGGES, *et al.*, 2013; KLEIN & MIZUSAKI, 2007).

Termodinamicamente, a dolomita ideal tem a menor energia livre possível para qualquer combinação em quantidades aproximadamente iguais de CaCO_3 e MgCO_3 que podem ser associados sob estas condições. Land (1985) considera que a dolomita ideal é a forma mais estável na qual CaCO_3 e MgCO_3 podem se combinar sob condições sedimentares. A significativa diferença da dolomita mineral encontrada nas jazidas reflete-se na porcentagem dos metais em sua estrutura cristalina, principalmente devido à mudança na proporção de Mg/Ca que ao longo dos anos vem diminuindo na água do mar (WARREN, 2000). Na dolomita comum, a proporção do CaCO_3 para o MgCO_3 é 1:1. Todavia, o magnésio pode substituir o cálcio até aproximadamente Ca:Mg = 1: 5, nas posições do magnésio, e o cálcio pode substituir o magnésio até aproximadamente Mg:Ca = 1: 20, nas posições do cálcio. Assim, na Dolomita, a relação do cálcio para o magnésio oscila entre 58:42 e 47,5:52,5 (BEZERRA *et al.*, 2000).

Como dolomita não-estequiométrica, também denominada de protodolomita ou pseudodolomita, é reconhecida aquela que não apresenta estrutura e composição ideal, e em alguns casos, possui excesso de Ca na sua estrutura. Embora menos comum, a dolomita com excesso de Mg também é conhecida (BOGGES, 2013). A estrutura cristalina da protodolomita pode ter falhas semelhantes a degraus ou deslocamentos, e elementos traços tais como Na e Sr podem ser comuns no retículo cristalino, substituindo Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Em alguns casos, um alto número de cátions de Fe^{2+} e Mn^{2+} pode substituir o Ca na estrutura da dolomita. Isto se deve ao fato de seus raios iônicos possuírem tamanho intermediário ao do íon cálcio, conforme o que pode ser observado na Figura 3.6.2.

O grau de desordem na estrutura cristalina afeta a dimensão dos retículos cristalinos, e conseqüentemente a solubilidade da dolomita. A dolomita estequiométrica é considerada a forma menos solúvel, porém qualquer mudança na sua estrutura ou na composição aumenta a energia livre do cristal, tornando-a mais solúvel (BOGGES, 2013). Os íons Mg^{2+} apresentam energia de hidratação superior à do íon Ca^{2+} , o que reduz as chances de desidratação do Mg^{2+} , favorecendo a formação das fases mais ricas em Ca^{2+} . A baixa atividade do CO_3^{2-} , na maior parte das soluções, inibe a precipitação de carbonatos ricos em magnésio. Isto porque poucos íons de carbonato têm energia

cinética suficiente para se ligar ao Mg^{2+} hidratado (BOGGES, 2013; KLEIN & MIZUSAKI, 2007).

Carbonatos romboédricos raio iônico de coordenação 6				
Miscibilidade completa		Miscibilidade Incompleta		
		$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}c$
Mn 0,83	0,05	Fe 0,78	Ca 1,00	Ca Mn 0,17 estável
Mn 0,83	0,11	Mg 0,72	Ca 1,00	Ca Fe 0,22 Instável
Fe 0,78	0,06	Mg 0,72	Ca 1,00	Ca Mg 0,28 estável
Outros $R\bar{3}c$ carbonatos	Ni 0,69	Zn 0,74	Co 0,745	Cd 0,95
Carbonatos ortorrômbicos raio iônico de coordenação 9				
Ca 1,18	Eu 1,30	Sr 1,31	Pb 1,35	Ba 1,47

Figura 3.7. Raio catiônico dos grupos de carbonatos. Representação esquemática do diâmetro dos diferentes cátions, proporcional ao tamanho dos seus raios (KLEIN & MIZUSAKI, 2007; Adaptado).

Considerando essas características, a dolomita tem recebido atenção em diversos estudos no tratamento de efluentes, devido a sua capacidade de remover substâncias tóxicas. Além disso, pesquisas mostram que a dolomita também se comporta como um bom removedor de metais pesados e possui um importante caráter básico (ALBADARIN *et al.*, 2012a).

Albadarin *et al.*, (2012) utilizou a dolomita para remover Cr (IV) das águas residuais de uma indústria aeroespacial. Mohammadi *et al.*, (2015) removeu Cd (II) e Ni(II) de soluções aquosas. Para avaliar a remoção de As (III,V) da água potável, Salameh *et al.*, (2015) testou a dolomita e obteve bons resultados calcinando esse material. Gruszecka-kosowska *et al.*, (2017) aplicou a dolomita em soluções contendo Zn(II), Pb(II) e Cd(II).

Avaliando os trabalhos realizados por esses autores, os quais utilizaram dolomita para remover metais de águas residuárias em geral, a investigação da utilização da dolomita para remover metais de um efluente da indústria de baterias automotivas, é válido, uma vez que tais autores obtiveram bons resultado em sistemas similares.

3.6.2. Resinas de Troca Iônica - Amberlite IR 120

Diversos tipos de resinas de troca iônica estão disponíveis atualmente no mercado e são classificados de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca e características físico-químicas. Uma resina de troca iônica é um material orgânico sintético de elevado peso molecular com características de eletrólitos, sendo que o polímero base mais comum para as matrizes da resina é o poliestireno (produzida a partir da polimerização do estireno)(BORBA, 2009; SHEK *et al.*, 2009). Quando o poliestireno, que apresenta uma estrutura linear, é combinado com o divinilbenzeno, uma estrutura com fortes ligações cruzadas é formada. Quanto mais intensas forem estas ligações cruzadas (cross-linking), maior é o grau de copolimerização da resina. São as ligações cruzadas que determinam o comportamento físico das resinas (estabilidade térmica e mecânica). Resinas também podem utilizar como matriz outros polímeros, como o poliácrlato de metila ou serem à base de formaldeído (FRANCO *et al.*, 2013).

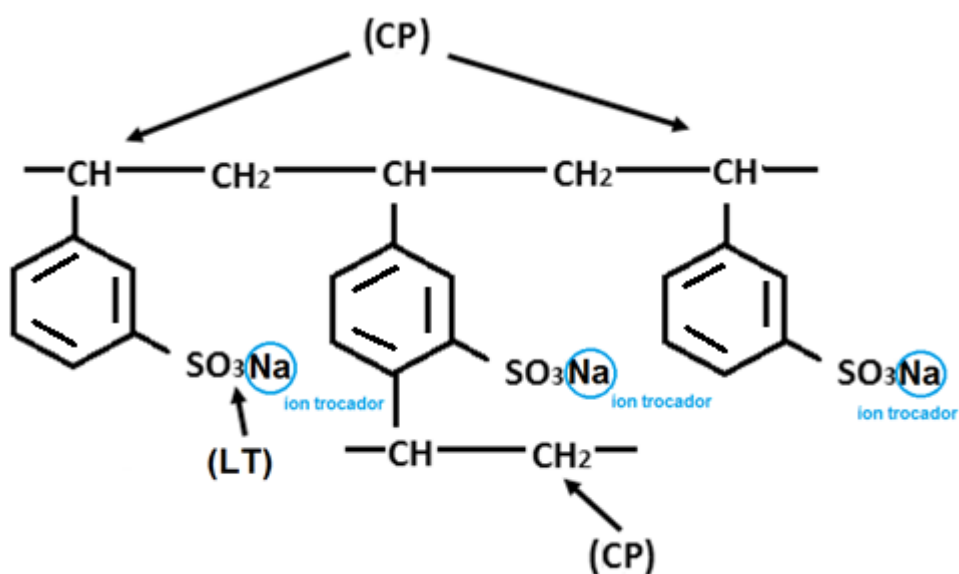


Figura 3.8. Estrutura química da resina Amberlite IR-120 Na⁺: CP: cadeia polimérica; LT: local de troca (HASHIKIN *et al.*, 2015; Adaptado).

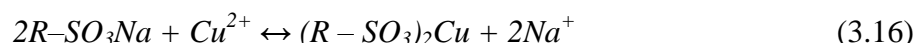
A resina catiônica é denominada aquela que os íons difusíveis são cátions, sendo então a resina aniônica aquela em que os íons difusíveis são ânions é denominada (HELFFERICH, 1962). As resinas trocadoras de íons são preparadas mediante introdução de grupos ionizáveis em uma matriz polimérica.

Uma típica resina trocadora de cátions é obtida por sulfonação de uma matriz polimérica de estireno-divinilbenzeno, onde os grupos funcionais HSO_3^- são introduzidos nos anéis aromáticos do polímero. Quando a resina é colocada em contato com água, os grupos sulfônicos sofrem ionização, como mostra a Equação (3.15) (Borba, 2009).



Observa-se que, o ânion (SO_3^-) permanece ligado covalentemente à matriz estrutural polimérica, sendo impedido de difundir através da fase aquosa dentro dos poros da resina. Por sua vez, os íons H^+ ficam livres para deixar a resina, mas somente se forem trocados por outros cátions.

Outro fator chave nesse sistema é que a troca iônica ocorre em quantidades estequiométricas. Quando uma resina na forma Na^+ por exemplo, é tratada com uma solução de um cloreto de um metal com carga 2^+ , a quantidade de íons Na^+ liberados é proporcional à quantidade de íons M^{2+} fixados pela resina, respeitando o princípio da eletroneutralidade tanto na solução quanto na resina, como pode-se observar na Equação 3.16 (BAI & BARTKIEWICZ, 2009).



De uma maneira geral, as resinas de troca iônica possuem a forma de grânulos esféricos, que podem ser classificadas como: resinas tipo gel ou microporosas, as quais apresentam uma estrutura densa sem poros aparentes; e macroporosas ou com uma estrutura multicanalizada de poros (ANAND *et al.*, 2001; BORBA, 2009), sendo que, resinas macroporosas podem ser constituídas de macro e microporos.

Dentre varias aplicações, as resinas de troca iônica são utilizadas para concentrar microconstituintes. A técnica consiste em passar um grande volume de solução contendo o constituinte em grande diluição através de uma resina trocadora de cátions, ou ânions, dependendo do caso, para fixar o constituinte e, depois, removê-lo da resina por eluição com um menor volume de solução apropriada (BORBA, 2009).

Vários são os fatos que afetam o desempenho das resinas trocadoras de íons tais como pH e temperatura da solução, peso molecular e intensidade da carga da espécie iônica presente nas fases, força iônica na solução, geometria da resina de troca iônica,

tamanho das partículas da resina, natureza do solvente e tempo de contato entre a espécie iônica em solução e na resina (ANAND *et al.*, 2001; BORBA, 2009).

Ao avaliar a afinidade dos íons com os sítios do trocador iônico, no caso da resina, a força com que um cátion é atraído, deverá ser proporcional à sua carga e, por consequência, íons de maior carga são mais fortemente atraídos (COVELO *et al.*, 2007). Nos casos em que os cátions possuem mesma carga, a seletividade aumenta com o raio iônico, isso ocorre em função do decréscimo do grau de hidratação, em que quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (OLIVEIRA, 2008).

A resina Amberlite IR120 foi fabricada pela *DOW Chemical* a qual apresenta, além de alta estabilidade física, química e térmica (desde que não extrapolem as condições estabelecidas pelo fabricante), elevada capacidade de troca iônica, bem como uma excelente capacidade de regeneração. As propriedades físicas e as especificações podem ser vistas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Propriedades gerais da resina Amberlite IR 120.

Tipo	Resina catiônica microporosa
Grupo funcional	-SO ₃ H
Matriz	Copolímero de divinilbenzeno estireno
Forma iônica	Na ⁺
Forma Partícula	Esféricas
Tamanho médio	0,5 mm
Densidade (base úmida)	0,717 g/cm ³
Escala de operação de pH	0 – 14
Temperatura máxima de operação	120 °C
Capacidade total de troca iônica	5 meq /g de resina seca

* Especificações do Fabricante DOW Chemical.

As resinas de troca iônica podem ser utilizadas para remover diversos íons de uma fase líquida. Em particular, tratando da remoção de cátions de metais pesados de meios aquosos, vários estudos já relatam o bom comportamento utilizando a resina catiônica Amberlite IR 120. Valverde *et al.*, (2002) trabalhou com os sistemas H⁺/Cu²⁺,

H^+/Cd^{2+} e H^+/Zn^{2+} usando Resina Amberlite IR-120 como trocador de íons em sistemas aquosos. Para os estudos de Demirbas, (2009), foram testados uma enorme gama de metais Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Cd(II). Franco *et al.*, (2013) realizou testes semelhantes para o ternário $Ni^{2+}/Zn^{2+}/Na^+$. O trabalho de Elabd *et al.*, (2014) teve como objetivo remover UO_2^{2+} após um pré-tratamento da resina com sais de níquel. Kulkarni *et al.*, (2017) fez o estudo para remoção de Pb e Cu do efluente de uma indústria de baterias, e merece destaque pois é um dos poucos trabalhos que avaliou a remoção paralela de outras espécies metálicas presentes no efluente.

Não foram relatados trabalhos na literatura que investigam a ação do meio na estabilidade física, química e morfológica das resinas após os processos de remoção, uma vez que muitos tratamentos são submetidos a condições operacionais como pH temperatura que vão além das especificações dos fabricante do material.

3.6.3. Biomateriais – Escamas de peixe

Biomateriais são definidos como materiais obtidos a partir de biomassas provenientes de origem natural ou sintética, que como vantagem de serem abundantes e acessíveis, muitas vezes aparecendo como rejeitos industriais. Como exemplo de materiais, que foram utilizados com relativo sucesso na remoção de íons metálicos em solução aquosa, podem ser citados: leveduras (DAS *et al.*, 2007), casca de arroz (LATA & PRASAD, 2011), macrófitas (MÓDENES *et al.*, 2013) e escama de peixe (UZUNOĞLU & ÖZER, 2016).

Globalmente, mais de 91 milhões de toneladas de peixe, crustáceos e moluscos são capturados cada ano. A Organização para a Alimentação e Agricultura (FAO) estima que cerca de 50-60% destes são utilizados para consumo humano, enquanto o resto é considerado descarte. Enormes quantidades de subprodutos ou resto das matérias-primas são desperdiçadas, gerando um impacto ambiental indesejável. Apesar dos crescentes esforços para a obtenção de novos produtos a partir dos subprodutos gerados, a maior parte é ainda usada para a produção de farinha de origem animal. Para contribuir com a redução da superexploração bem como os efeitos ambientais adversos, seria aconselhável a obtenção de produtos de alto valor agregado produzidos a partir destes materiais remanescentes. Algumas espécies de peixes são comercializados depois de extrair os ossos, como os filés congelados de mar, e o material parcialmente composto por ossos é considerado descarte (BOUTINGUIZA *et al.*, 2012).

O peixe *Oreochomis niloticus*, conhecido popularmente como Tilápia é uma espécie oriunda da África e apresenta listras verticais na nadadeira caudal de coloração metálica, o corpo curto e alto, a cabeça e a cauda são pequenos e, quando alevinos, apresentam um colorido metálico em tom verde azulado na cabeça (BAUMGARTNER *et al.*, 2012). Pertencente à família dos *Cichlidae*, subfamília *Tilapiinae*, tribo *Tilapiini*, a Tilápia é um peixe que tem se diversificado em todo o mundo por seu valor comercial. Introduzida no país em 1971, é uma das espécies ideais para a piscicultura devido a sua carne de boa qualidade, precocidade, rusticidade, capacidade em aceitar alimento artificial, reproduzir-se em cativeiro e em geral apresentar bom desempenho em diferentes regimes de produção (ELIEL *et al.*, 2003).

As escamas são elementos esqueléticos que cobrem e protegem a pele de peixes. A Tilápia da espécie *Oreochomis niloticus* apresenta escamas do tipo elasmóides, mais especificamente ciclóides, caracterizadas pela sua elasticidade e forma variável (DIAS *et al.*, 2007). A caracterização e morfologia de escamas elasmóides de peixes ósseos indicam que as escamas consistem de duas regiões: uma formada de uma matriz extracelular, principalmente colágeno do tipo I, e outra por apatitas as quais englobam: hidroxiapatitas, fluorapatitas e cloroapatitas (i.e. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ em que $\text{X} = \text{OH}$, F ou Cl , respectivamente), além da possibilidade de carbonato de cálcio CaCO_3 (IKOMA *et al.*, 2003). A Figura 3.9 apresenta a disposição de cada componente na estrutura da escama.

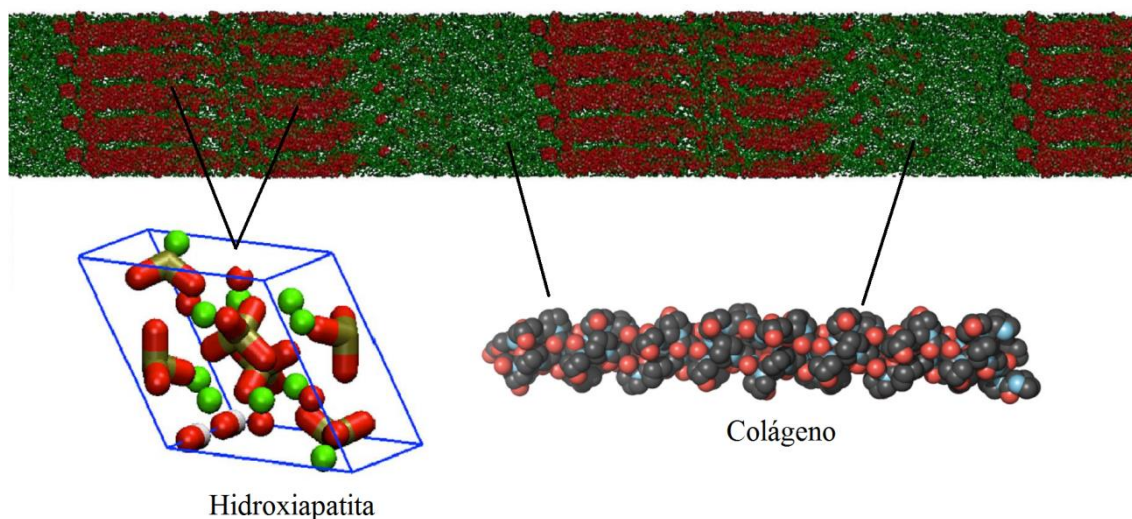


Figura 3.9. Estrutura da escama de peixe, célula unitária da hidroxiapatita e hélice tripla de colágeno (SHOULDERS & RAINES, 2010; NAIR *et al.*, 2013; Adaptado).

A Figura 3.9 apresenta a disposição dos competentes da escama componentes da escama para a formação da sua estrutura. O colágeno, representado em verde, aparece na forma de matriz ou ainda de estrutura básica do material, sendo então a hidroxiapatita, em vermelho, o formador de uma subcamada acima do colágeno, dando origem assim, aos anéis de crescimento da escama.

Apresentam uma composição média de 49,7% de fração inorgânica e 50,3% de fração orgânica. O colágeno é a proteína mais abundante nos vertebrados e representa aproximadamente 25% das proteínas totais dos mesmos. Podem ser usada na alimentação, em materiais biomédicos, farmacêuticos e cosméticos e indústrias de couro. Colágeno do tipo I é o principal componente da matriz celular e exibe funções que incluem desde a proteção mecânica de tecidos e órgãos até a regulação fisiológica do ambiente celular (ELIEL *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2008). Tanto os peixes marítimos quanto os de água doce, apresentam estrutura básica de escamas consideravelmente parecidas, porém se diferem na quantidade e nos tipos de minerais, os quais variam de acordo com o ambiente aquático (IKOMA *et al.*, 2003b).

Em indústrias frigoríficas de peixes ou mesmo na atividade pesqueira, as escamas dos peixes geralmente são descartadas no lixo, salvo quando são coletadas para o artesanato em algumas pequenas comunidades. Isso demonstra ser um material de baixo custo e abundante, até então pouco explorado pela comunidade científica, podendo ser aplicado como adsorvente de metais pesados e outros poluentes. Geralmente os trabalhos encontrados na literatura sobre este material têm como objetivo estudar a idade e o crescimento dos peixes a partir da estrutura anelar das escamas (ASCHENBRENNER, 2009; DOMINGUES & HAYASHI, 1998). Segundo dados da Cooperativa COPISCES, localizado na cidade de Toledo – PR são abatidos cerca de 10 ton de Tilápia por dia. Considerando que cada peixe pesa, em média, 700 g e que 2,5% de seu peso são escamas, são gerados 275 kg de escamas de Tilápia por dia. Como não há nenhuma destinação nobre ou aplicabilidade desse resíduo, as escamas se tornam uma abundante fonte biomaterial.

Estudos recentes mostram que escamas de peixes têm sido avaliadas na sorção de metais pesados, devido à presença de compostos orgânicos e inorgânicos que permitem interações com diversos solutos em processos de sorção em meio aquoso, além de sua fácil disponibilidade (ELIEL *et al.*, 2003).

Estudos específicos com escamas do peixe bacalhau, pargo, e solha, os quais tem sua em sua fração orgânica proteínas, possuem considerável capacidade de adsorção,

por causa da queratina, material encontrado nessas proteínas. Essas proteínas podem estar em cabelos de mamíferos e escamas de peixe, nos quais contém grupamentos com enxofre, que também pode ser responsáveis pelas propriedades de adsorção de escamas de peixe. No entanto, em estudos, tem sido relatado que a hidroxiapatita ou HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, encontrado e extraído de ossos, conchas do mar, escamas peixes, e matérias semelhantes, também pode remover íons metálicos de águas contaminadas (VILLANUEVA-ESPINOSA *et al.*, 2001).

Nadeem *et al.*, (2015) demonstraram experimentalmente que, as escamas do peixe tilápia, se pré-tratadas termicamente, possuem uma capacidade máxima para a remoção de 58 mg de Cu^{2+} por g de adsorvente. Esta variedade contém 49% de matéria inorgânica, sendo o restante da matéria orgânica. Quando ambas as frações orgânicas e inorgânicas são separadas das escamas de peixe, a fração inorgânica, composta principalmente de HAP, das escamas de peixe tem uma capacidade de adsorção 75% mais elevada do que a orgânica fração para o Cu^{2+} .

Quando escamas de peixe com diferentes relações entre orgânicos e inorgânicos são usados em ensaios de adsorção, os resultados mostram que não existe um efeito sinérgico quando tanto o das fases mineral e orgânica presentes na escama de peixe e, curiosamente, a quantidade de Cu^{2+} adsorvido é independente da fração orgânica ou mineral, entre 30 e 90% em peso do componente mineral.

Existe uma proporcionalidade entre a quantidade de Cu^{2+} adsorvido por g de escamas de peixe e da concentração inicial de Cu^{2+} na fase líquida, a qual é independente da quantidade de inorgânicos ou orgânicos. Nadeem *et al.*, (2008) para Pb^{2+} , testes foram realizados e apresentaram melhores resultados para escamas de peixe bacalhau.

3.7. Considerações finais da revisão bibliográfica

Uma forma relevante de contaminação dos recursos hídricos é o descarte de metais pesados em corpos receptores como rios e lagos. Metais pesados são contaminantes tóxicos, mesmo em baixas concentrações. Devido a sua solubilidade e mobilidade acumulam-se em toda cadeia alimentar, ocasionando desta forma, sérios riscos a saúde humana. Uma das principais fontes de metais pesados são as águas residuárias de indústrias de baterias automotivas.

Neste contexto, este projeto visa à obtenção de dados que auxiliem no projeto de um sistema ternário visando o tratamento de um efluente líquido de uma indústria de produção e recuperação de baterias contaminado com metais pesados. Atualmente, a indústria que disponibilizou o efluente, utiliza a precipitação química para a remoção dos metais pesados. A lama química, gerada na precipitação, é encaminhada para um aterro químico e sobrenadante é encaminhado para lagoas de tratamento. Fato é que estes processos geram elevadas quantidades de lama e tornando sua disposição onerosa.

Desta forma, a avaliação de diferentes materiais aplicados na remoção de metais pesados do efluente poderá permitir o tratamento eficiente do efluente e a possibilidade de reutilização da água, objetivando alcançar os padrões de lançamento nos corpos receptores. Além disso, a qualidade e quantidade de lama química gerada durante o processo são fatores preponderantes, necessitando de uma análise minuciosa ao final de cada processo, uma vez que cada material empregado em novo processo fases líquida e sólida com características distintas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta sessão serão apresentadas detalhadamente os materiais e as metodologias referentes a todas as análises ou experimentos realizados neste trabalho.

4.1. Caracterização do efluente industrial

4.1.1. Caracterização elementar e avaliação do pH do efluente

Inicialmente, foram coletadas 16 amostras do efluente bruto (tanques de tratamento) e tratado (entrada da lagoa) de uma indústria de produção e recuperação de baterias automotivas, durante um período de 50 dias, armazenadas em frascos livres de luz e mantidos sob temperatura ambiente. As amostras foram caracterizadas quanto a concentração elementar (metais pesados), pH e DQO.

O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico empregando um pHmetro com eletrodo de vidro (GEHAKA, PG1800).

A caracterização elementar das águas residuais foi realizada empregando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH). Em virtude da acidez do efluente bruto ($\text{pH} \approx 1$), o pH das amostras foi corrigido até a neutralidade, adicionando-se 660 μL de amostra em microtubos do tipo Eppendorf com capacidade de 2 mL, nos quais foram adicionados 330 μL de solução de NaOH (6 mol L^{-1}) e uma alíquota de 10 μL de uma solução padrão de Gálio perfazendo uma concentração de 10 mg L^{-1} do padrão interno Gálio na amostra final. Após a adição do padrão interno, 5 μL das amostras foram pipetados sobre o centro de discos de quartzo. Os discos contendo as amostras foram secos, em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente. Previamente às análises, os discos de quartzo (30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura) foram submetidos a um procedimento de limpeza conforme descrito por (Espinoza-Quiñones *et al.*, 2015).

A demanda química de oxigênio (DQO) da água residuária foi realizada empregando-se o método de refluxo fechado (APHA, 2005).

Foram realizadas também a caracterização elementar da lama gerada pelo processo aplicado em escala laboratorial, onde as amostras sólidas (lama) foram recuperadas após o processo de tratamento a partir da filtração das soluções após os

processos e o filtrado foi seco a 60 °C e armazenado livre de umidade. Para análise das amostras sólidas, 30 mg da mesma (granulometria < 50 µm) foram adicionadas a microtubos do tipo Eppendorf (capacidade de 4 mL) juntamente com 2,5 mL de TritonTMX-100 (Sigma-Aldrich) a 1% em volume e 100 µL do padrão interno Gálio. As micropipetas utilizadas foram aferidas com o uso de uma balança analítica. Após a adição do padrão interno, 5 µL das amostras foram pipetados sobre o centro de discos de quartzo, previamente limpos. Os discos contendo as amostras foram deixados secar sob as mesmas condições das amostras líquidas.

4.2. Materiais adsorventes

Neste trabalho, os materiais adsorventes de diferentes fontes e características foram empregados como agentes de remoção de metais pesados do efluente de uma indústria de baterias automotivas, bem como de uma solução sintética. São eles: um biomaterial, um material mineral usado na referida indústria e uma resina comercial.

(I) Biomaterial (ES): o biomaterial utilizado foi a escama do peixe de tilápia (*Oreochromis niloticus*), que é um resíduo da indústria frigorífica de peixe. Em situações raras este tipo de resíduo é adequadamente destinado e possui aplicações nobres. A ES foi fornecida por uma empresa localizada na região oeste do Paraná. As escamas foram lavadas com água destilada para a remoção de sujeiras, gorduras, peles e outros constituintes, secas em estufa a 60 °C e armazenadas em sacos plásticos livres de umidade e luz.

(II) Material mineral (DL): o material mineral utilizado foi a dolomita comercial (DL), que é o principal agente alcalino utilizado em grande escala para o tratamento de águas e efluentes como agente neutralizante. Este material pode apresentar alterações na composição e grau de pureza dependendo da fonte. A dolomita utilizada no presente estudo foi cedida pela mesma indústria de onde foi coletado o efluente, que usa o material como agente neutralizante.

(III) Material comercial (CR): O material comercial avaliado neste estudo foi a resina catiônica Amberlite IR120®, fabricada pela Dow Chemical, que é uma resina catiônica, constituída por uma matriz de copolímero de estireno-divinilbenzeno, com ácidos sulfônicos como grupos funcionais (R-SO₃⁻), com Na⁺ como o contra-íon.

Os três materiais estudados (FS, DL, RC) foram caracterizados em termos de propriedades físico-químicas pelas seguintes técnicas analíticas: Análise elementar; Ponto de carga zero - pH_{pzc} ; Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); Microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios x (MEV-EDS). A caracterização do material foi realizada para avaliar propriedades físico-químicas e morfológicas dos materiais, de acordo com sua especificidade (possibilidade por cada técnica), antes e depois de empregadas no processo.

Nota: O termo "materiais adsorventes" utilizado não refere-se exclusivamente ao fenômeno de adsorção, uma vez que a remoção dos metais pesados pelos materiais empregados neste trabalho pode envolver outros fenômenos físico-químicos além da adsorção como troca-iônica, complexação e precipitação (FOMINA & GADD, 2014; GADD, 2009).

4.2.1. Caracterização dos materiais adsorventes

A caracterização físico-química e morfológica dos materiais adsorventes foi realizada antes e após os processos de remoção de metais com o objetivo de conhecer as especificidades de cada material e buscar o melhor entendimento do processo. Realizou-se a trituração das amostras por um moinho de bolas (adaptado - BR INOX LTDA), até a forma de pó, sendo ainda algumas amostras analisadas na sua forma original.

4.2.1.1. Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) dos três materiais adsorventes foi determinado pela metodologia do "método dos 11 pontos" (Park and Regalbuto, 1995), em que foram preparados 50 mL de soluções contendo NaCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em frascos Erlenmeyer, em uma faixa de pH de 1 a 12, ajustando-se com NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Em cada teste, foram adicionados 100 mg do material adsorvente e mantidos durante 24 h, quando o valor de pH de equilíbrio das amostras foi medido. A interpretação gráfica do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ vs. pH_{final} indica o ponto de carga zero, que corresponde ao ponto em que a variação do pH é zero.

4.2.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias dos materiais antes e depois do processo foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (Tescan Vega 3) do LABCATPROBIO/UFPR/Campus Palotina, com ampliações entre 200-5000x. As amostras foram, anteriormente, fixadas em um suporte de amostra por meio de uma fita de carbono e depois cobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador. Além das imagens, o equipamento contém um sistema de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) (Penta FET Precision - Oxford), que permitiu uma avaliação semi-quantitativa da composição química.

4.2.1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais de superfície dos materiais adsorventes foram analisados pela aplicação da espectroscopia de infravermelho (Modelo-FTIR / NIR Spectrum - Perkin Elmer-Frontier) reflectância difusa na faixa de 4000 a 450 cm^{-1} , com uma resolução de 16 cm^{-1} . As amostras foram pastilhadas com KBr na proporção 1/100 (% m/m) misturando-as até a formação de um fino filme. Para as amostras em sua forma inteira, os espectros FTIR foram obtidos por espectros pela técnica de refletância total atenuada (ATR) na região do infravermelho médio (entre 4000-650 cm^{-1}) a uma resolução de 4 cm^{-1} e com 16 acumulações.

4.2.1.4. Difração de raio X (DRX)

A caracterização microestrutural dos materiais adsorventes foi realizada aplicando-se difratometria de raio X (Bruker modelo D2-PHASER). As medidas foram realizadas operando no modo de varredura contínua, com radiação Cu-K α (1.5418 Å) e filtro de níquel, com voltagem de 30 KV e corrente de 10 mA. Foi utilizada uma velocidade de varredura em 2θ de 0,02°/min e um tempo de 1 s por passo, na faixa de 5° a 80°. As amostras sólidas foram moídas de modo a obter um pó fino com granulometria menor que 50 μm .

4.3. Ensaios de remoção de metais pesados de um meio aquoso

4.3.1. Cinéticas de remoção

Os experimentos para avaliação da remoção de metais pesados de um meio aquoso, pelo emprego dos três materiais adsorventes (ES, DL, CR), foram realizados em sistema fechado e batelada. Este procedimento consistiu em misturar um volume fixo de solução com uma quantidade conhecida de material adsorvente, em condições controladas (velocidade de agitação, temperatura, pH), parâmetros baseados nas condições operacionais do processo industrial. Em tempos pré-determinados, a concentração residual dos metais pesados, e outros elementos, em solução e na fase sólida (lama) foram medidas.

Para todos os ensaios, as concentrações elementares, inicial e residual, foram medidas a partir da aplicação da técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), conforme descrito na seção de 4.1.1. As concentrações dos metais pesados na fase sólida e a porcentagem remoção destes da fase líquida foram calculadas pelas Equações 4.1 e 4.2:

$$q_j = \frac{V}{m} (C_{j0} - C_j) \quad (4.1)$$

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

Em que q_j é a quantidade das espécies retidas na fase sólida (mg g^{-1}); V é o volume da solução (L); m_{ads} é a massa adsorvente (g); C_0 e C_e são as concentrações iniciais e finais das espécies inicial na fase líquida (mg L^{-1}); e R é a porcentagem removida de espécies da fase líquida (%), respectivamente.

Inicialmente, foram realizados experimentos utilizando soluções metálicas, as quais foram preparadas com base nas concentrações de metais pesados encontradas no efluente real, bem como no seu pH (alguns ensaios foram realizados com pHs diferentes daquele encontrado no efluente real). As soluções foram partir da dissolução de cloreto férrico (FeCl_3), sulfato de zinco (ZnSO_4) e cloreto de chumbo (PbCl_2) em água

destilada. Posteriormente, foram realizados experimentos utilizando o efluente real em estudo. Na Tabela 4.1 são apresentados os experimentos realizados, bem como a condição de cada ensaio. Conforme apresentado na Tabela 4.1, foram realizados experimentos para avaliar a eficiência de cada material adsorvente em separado, bem como avaliar a eficácia dos mesmos quando aplicados em série.

O pH do sistema foi monitorados ao longo do experimento. Para obtenção dos dados cinéticos de remoção, alíquotas da fase líquida foram retiradas em tempos pré-determinados, filtradas a vácuo com membranas de acetato de celulose de 0,45 μm , e as concentrações de metal restantes em solução foram determinadas por TXRF de acordo com a metodologia descrita no item 4.1.1 e a quantidade removida de metais foi determinada pela Equação 4.1. Os diagramas de especiação das espécies de Fe, Zn e Pb foi realizado utilizando o software MEDUSA acoplado a ferramenta HYDRA, aplicado para o intervalo de pH estudado.

Além disso, os materiais adsorventes após os testes de remoção (isto é, fase sólida) foram coletados, secos e devidamente armazenados para caracterizações subseqüentes. Após a realização da cinética, uma amostra líquida foi avaliada pela técnica de TXRF com o objetivo de conhecer a composição elementar remanescente após o processo.

Tabela 4.1. Condições experimentais para os ensaios de remoção de metais pesados.

Etapa	Classificação do ensaio	Sistemas avaliados	Condições fixadas	Objetivo da etapa
I	Cinética de remoção	ES – ST _{Fe, Zn e Pb} ; DL – ST _{Fe, Zn e Pb} ; RC – ST _{Fe, Zn e Pb}	$C_{0, Fe} = 390 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Zn} = 54 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Pb} = 27 \text{ mg L}^{-1}$ $m = 20 \text{ g}$ $V = 1 \text{ L}$ $pH_{inicial} = 1$	Avaliação da eficiência, tempo de equilíbrio e potencial de neutralização da ES, DL e RC na remoção dos íons Fe, Zn e Pb de uma solução multicomponente
II	Influência do $pH_{inicial}$	ES – ST _{Fe, Zn e Pb} ; DL – ST _{Fe, Zn e Pb} ; RC – ST _{Fe, Zn e Pb}	$C_{0, Fe} = 450 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Zn} = 60 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Pb} = 22 \text{ mg L}^{-1}$ $m = 0,05 \text{ g}$ $V = 0,05 \text{ L}$ $pH_{inicial} = 1-5$	Avaliação do efeito do pH e da capacidade de remoção dos íons Fe, Zn e Pb de uma solução multicomponente componente pela ES, DL e RC
III	Cinética de remoção	DL – ST _{Fe, Zn e Pb}	$C_{0, Fe} = 450 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Zn} = 60 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Pb} = 22 \text{ mg L}^{-1}$ $m = 17 \text{ g}$ $V = 1 \text{ L}$ $pH_{inicial} = 1$	Comparação entre as cinéticas e o potencial de remoção da DL na remoção dos íons Fe, Zn e Pb para pH final da solução 3 e 5
IV	Processo Híbrido de remoção em batelada	DL – ST _{Fe, Zn, Pb} + ES – ST _{Fe, Zn, Pb} DL – ST _{Fe, Zn, Pb} + RC – ST _{Fe, Zn, Pb}	<u>Etapa 1:</u> $C_{0, Fe} = 450 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Zn} = 60 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Pb} = 22 \text{ mg L}^{-1}$ $m = 16,3 \text{ g}$ $V = 1 \text{ L}; pH_{inicial} = 1$ <u>Etapa 2:</u> $C_{0, Fe, Zn, Pb} =$ remanescente $m = 0,5 \text{ g}$ $V = 0,5 \text{ L}$ $pH_{inicial} = 3$	Avaliação do potencial de neutralização, potencial de remoção e tempo de equilíbrio de um processo híbrido DL → ES e DL → RC na remoção dos íons Fe, Zn e Pb de uma solução multicomponente
V	Processo Híbrido de remoção em batelada	DL – ST _{Fe, Zn, Pb} + ES – ST _{Fe, Zn, Pb} DL – ST _{Fe, Zn, Pb} + RC – ST _{Fe, Zn, Pb}	<u>Etapa 1:</u> $C_{0, Fe} = 450 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Zn} = 60 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Pb} = 22 \text{ mg L}^{-1}$ $m = 16,8 \text{ g}$ $V = 1 \text{ L}; pH_{inicial} = 1$ <u>Etapa 2:</u> $C_{0, Fe, Zn, Pb} =$ remanescente $m = 0,5 \text{ g}$ $V = 0,5 \text{ L}$ $pH_{inicial} = 5$	Avaliação do potencial de neutralização, potencial de remoção e tempo de equilíbrio de um processo híbrido DL → ES e DL → RC na remoção dos íons Fe, Zn e Pb de uma solução multicomponente
VI	Processo Híbrido de remoção batelada-leito fixo	DL – ST _{Fe, Zn, Pb} Batelada + RC – ST _{Fe, Zn, Pb} Leito fixo	<u>Etapa 1:</u> $C_{0, Fe} = 450 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Zn} = 60 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{0, Pb} = 22 \text{ mg L}^{-1}$ $m = 16,8 \text{ g}$ $V = 1 \text{ L}$ $pH_{inicial} = 1$ <u>Etapa 2:</u> $C_{0, Fe, Zn, Pb} =$ remanescente $m = 0,5 \text{ g}$ $V = 0,5 \text{ L}$ $pH_{inicial} = 5$	Avaliação do potencial de neutralização, potencial de remoção e tempo de equilíbrio de um processo híbrido DL → ES e DL → RC na remoção dos íons Fe, Zn e Pb de uma solução multicomponente para um sistema batelada-leito fixo

Condições de operacionais constantes: $\omega = 90 \text{ rpm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.2. Sistema de leito fixo

Os experimentos de remoção dos metais Fe, Zn e Pb em coluna de leito fixo foram realizados utilizando-se o módulo apresentado na Figura 4.1. O sistema continha uma coluna de vidro de dimensões 1,0 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura acoplada a uma bomba peristáltica (Cole-Parmer 6-600 rpm).

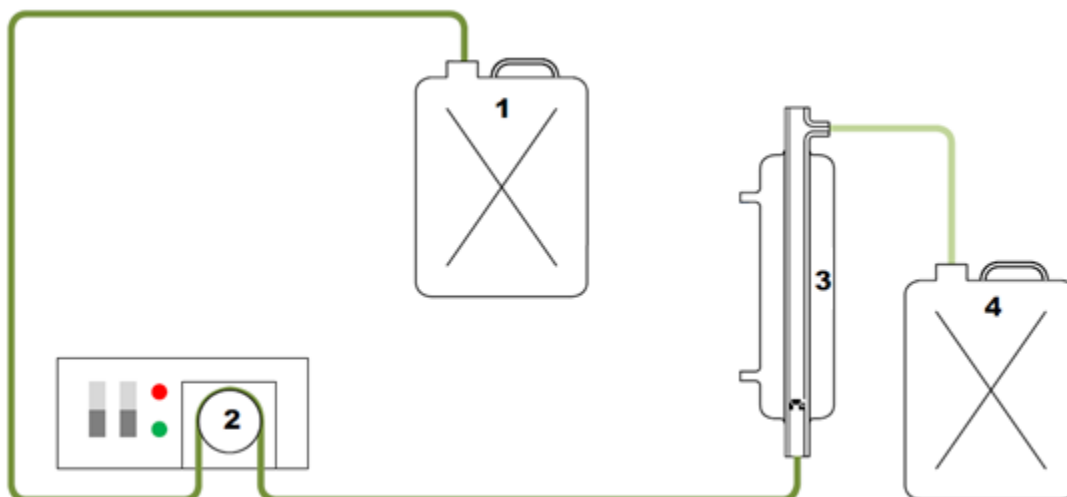


Figura 4.1 Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo. 1- tanque de alimentação; 2 - Bomba peristáltica; 3 - Coluna de adsorção; 4 - Tanque coletor. (Adaptado de PIETROBELLI, 2012).

Os experimentos de remoção foram realizados empacotando-se a coluna com uma massa de 0,5 g de adsorvente, onde a solução de metálica foi alimentada à coluna com vazão constante de 4 mL min^{-1} em fluxo ascendente.

O cálculo da capacidade utilizável de remoção dos metais no sistema em leito fixo foi determinado através das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, conforme a Eq. 4.3.

$$q_e = \frac{c_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) dt \quad (4.3)$$

Sendo q é a quantidade de metal removido pela resina (mg g^{-1}), C_0 é a concentração do metal na solução de alimentação (mg L^{-1}), Q é a vazão de alimentação (mL h^{-1}), m_{ads} é a massa do material adsorvido seco (g), C_t é a concentração do metal na solução na saída da coluna (mg L^{-1}) e t_b é o tempo de ruptura do leito (h).

Para o experimento de dessorção, 100 mL de uma solução de HCl 0,1M foram adicionados a coluna em fluxo ascendente na mesma vazão do experimento de remoção até o término da solução. Amostras da solução metálica foram coletadas ao topo da coluna em intervalos de tempo pré-definidos até a completa saturação do adsorvente. A quantidade total de metal dessorvida foi calculada pela Equação (4.4).

$$q_{ed} = \frac{Q_0}{m_{ads}} \int_0^{t_d} C_d dt \quad (4.4)$$

Em que, q_{ed} a quantidade de metal dessorvida do material (mg g^{-1}), C_d a concentração do metal na saída da coluna em função do tempo (mg L^{-1}), Q_0 a vazão de alimentação da solução eluente (L min^{-1}), m_{ads} a massa de adsorvente empacotado no leito (g) e t_d o tempo total do experimento de dessorção (min).

$$Pd(\%) = \frac{q_{ed}}{q_e} \quad (4.5)$$

Em que, $Pd(\%)$ é a porcentagem de metal dessorvida da fase sólida.

A concentração dos metais de cada uma das amostras foi determinada por TXRF, conforme descrito no item 4.2.1 e a quantidade removida de metais foi determinada pela Equação 4.2.1.

4.4. Procedimentos auxiliares

4.4.1. Determinação da solubilidade da dolomita

A solubilidade da DL em uma solução aquosa foi determinada pelo seguinte procedimento: 1 g de DL foi colocada juntamente com 100 mL de água deionizada ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,7$) em frascos Erlenmeyer (250 mL). O Erlenmeyer foi mantido por 24 h sob agitação (90 rpm) e temperatura controladas (25°C). Em seguida, a suspensão foi filtrada (membrana de acetado de celulose) e a fase sólida seca em estufa (60°C) até massa constante. Finalmente, a massa da fase sólida foi medida e solubilidade foi calculada a partir da Equação 4.3. O procedimento foi realizado em triplicata.

$$S_L = \frac{m_i - m_f}{V} \quad (4.5)$$

Em que S_L é a solubilidade da dolomita em água a 25 °C (g L^{-1}); m_i é a massa inicial de dolomita, m_f é a massa final da dolomita que não foi solubilizada e V é o volume da água (L), respectivamente.

4.4.2. *Determinação da curva de neutralização de uma solução ácida empregando dolomita*

A curva de neutralização de uma solução sintética multicomponente (Fe, Zn, Pb – concentrações determinadas com base nos valores encontrados no efluente real) e com $\text{pH} = 1$ foi determinada da seguinte forma: 1 L da solução foi colocada em um béquer e mantida sob agitação (90 rpm) e temperatura (25 °C) controladas. Quantidades de dolomita pré-determinadas foram adicionadas à solução em modo batelada alimentada. Após cada alimentação de uma massa de DL, o pH do meio (solução + DL) foi monitorado até estabilização deste parâmetro. O experimento foi conduzido até o meio atingir pH próximo a 12.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a análise da qualidade do efluente da indústria de baterias foi realizada, e a partir das informações obtidas, uma solução sintética foi elaborada com base nas concentrações de metais pesados do efluente real. Considerando a utilização de diferentes materiais na remoção de metais pesados, uma análise comparativa entre os materiais de diferentes origens foi realizada, uma vez que cada material possui diferentes proveniências e em função disso, poderão possuir comportamentos distintos durante os processos. Sendo assim, para verificar a estabilidade química e física dos materiais foram realizadas análises de caracterização química e morfológica-textural antes e após os processos de remoção.

Nesse sentido, realizou-se uma avaliação comparativa da remoção de metais pesados em sistema multicomponente de águas residuais da indústria de baterias utilizando diferentes materiais: escama de peixe, dolomita e resina de troca iônica. Nesta etapa realizou-se a caracterização elementar e de pH do efluente industrial, a partir da qual as soluções de estudo foram preparadas. Além disso, realizou-se uma caracterização química e morfológico-textural dos materiais antes e após os processos de remoção aplicados objetivando verificar as modificações ocorridas pela ação do meio. Em seguida, com base nos resultados observados nas cinéticas iniciais, foram realizados estudos para avaliar a possibilidade de utilização dos materiais “adsorventes” em série. O intuito desta etapa foi aliar, em um único processo, as melhores condições obtidas por cada material tanto por sua capacidade de remoção, quanto de neutralização. Dessa forma, essa etapa objetiva disponibilizar um efluente tratado de melhor qualidade e mitigação da geração excessiva de lama, o qual caracteriza-se como um relevante problema econômico-ambiental, agregando elevados custos de disposição ao setor.

5.1. Caracterização do efluente industrial

Uma amostragem do efluente industrial foi realizada por um período de 50 dias, e posteriormente caracterizada em termos de concentração elementar, principalmente no que diz respeito a metais pesados (análise TXRF), bem como o valor do pH do líquido. A Tabela 5.1 mostra a caracterização elementar quantitativa do efluente industrial bruto, com concentração de metais pesados do efluente bruto, em que os valores de

concentrações mais elevadas foram os seguintes: Fe ($344 \pm 96 \text{ mg L}^{-1}$), Zn ($60 \pm 17 \text{ mg L}^{-1}$) e Pb ($22 \pm 15 \text{ mg L}^{-1}$), seguido de outros metais pesados com concentrações mais baixas (Cr, Cu e Ni $< 2 \text{ mg L}^{-1}$). Os valores do desvio padrão para a concentração de metais foram elevados, os quais estão associados às oscilações comuns do processo. Estas variações também podem ser observadas pelos valores de *LI* e *LS*, bem como na Figura 5.1.

O perfil de pH do efluente industrial de reciclagem de bateria, que apresentou um valor médio de $1,0 \pm 0,2$ é mostrado na Figura 5.1a. A resolução brasileira que controla e regula a descarga de águas residuais (CONAMA– 357/2005) exige que o pH de uma descarga industrial de efluentes seja entre 5 e 9. Além disso, as concentrações mais elevadas no efluente bruto dos metais pesados (Fe, Zn, Pb) observados no efluente, de acordo com a Tabela 5.1, são mostradas na Fig. 5.1b, em que uma grande variabilidade foi observada durante o período de amostragem, devido às oscilações intrínsecas observadas no processo, especialmente para o Fe. Com base nos valores apresentados na Tabela 5.1 para concentrações limite de metais pesados (CONAMA – 357/2005), pode-se notar que os valores observados no efluente estão acima dos padrões de descarte.

Tabela 5.1. Caracterização elementar do efluente industrial de reciclagem de baterias.

Elemento	Efluente industrial			Limites contidos na legislação (mg L ⁻¹) CONAMA*
	<i>LI</i>	$\bar{C} \pm SD$ (mg L ⁻¹)	<i>LS</i>	
S	5053	7613 ± 2273	9420	n.a.
Cl	4	22 ± 22	40	n.a.
K	5	7 ± 2	10	n.a.
Ca	142	200 ± 87	326	n.a.
Ti	1	$1,2 \pm 0,2$	1,5	n.a.
Cr	1	2 ± 1	3	1
Mn	0,5	1 ± 1	2	1
Fe	255	344 ± 96	480	15
Ni	2	1 ± 1	1	2
Cu	1	2 ± 1	3	1
Zn	45	60 ± 17	78	5
As	0,03	$0,06 \pm 0,05$	0,09	0,5
Br	1	3 ± 1	4	1
Ba	1,1	$1,11 \pm 0,02$	1,2	5
Pb	5	22 ± 15	33	0,5

CONAMA - Norma 357/2005- Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL); (\bar{C}) é a concentração média do elemento (mg L⁻¹); *SD* é o desvio padrão (mg L⁻¹); n.a. são as espécies não regulamentadas e *IL* e *SL* são os limites de concentração inferior e superior (mg L⁻¹), respectivamente.

A partir dos resultados da caracterização, verificou-se que o efluente possui um pH extremamente ácido e altamente contaminado com metais pesados. Nesse sentido, é necessário um tratamento eficiente e adequado para atingir os padrões de reutilização e e/ou descarte de acordo com a legislação. Vários métodos convencionais são comumente empregados para esses efluentes, como precipitação química, coagulação (por exemplo, sulfato de alumínio). No entanto, esses métodos podem apresentar algumas desvantagens, como a geração substancial de lama, o que pode aumentar os custos gerais do processo de tratamento relacionado a esses descartes. Em contrapartida, a neutralização do efluente é um dos parâmetros mais importantes para o descarte, havendo a necessidade então de se efetuar um processo que leva ao aumento do pH.

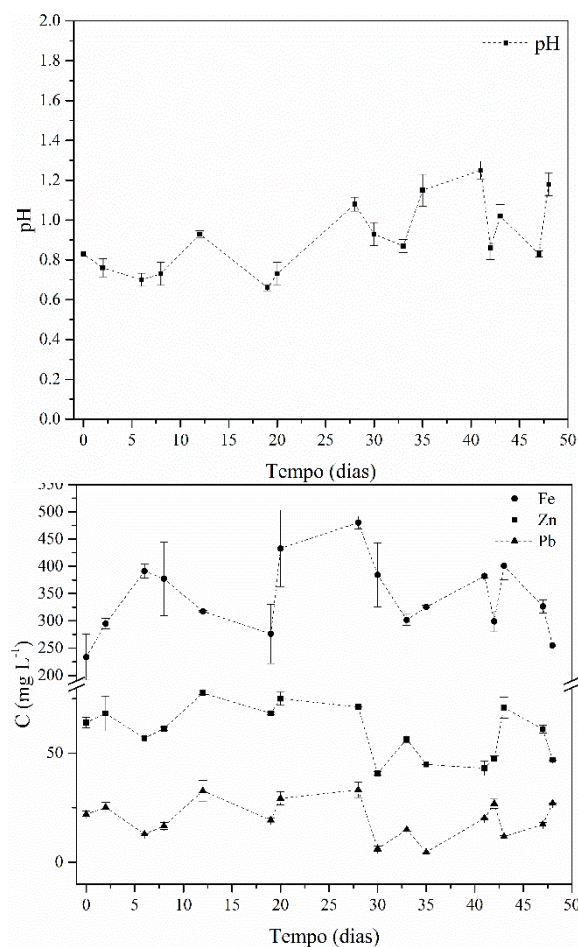


Figura 5.1. Caracterização do efluente industrial (a) valores de pH e (b) concentração dos metais Fe, Zn e Pb no período de 50 dias.

5.2. Caracterização dos materiais adsorventes

Para avaliar a estabilidade química e física dos materiais adsorventes, bem como compreender os fenômenos químicos e físicos envolvidos no processo, foram realizadas diversas caracterizações materiais estudados, dentre elas pH_{pzc} , MEV-EDS, FTIR e DRX.

5.2.1. Ponto de carga zero - pH_{pzc}

Os resultados de pH_{pzc} para cada material adsorvente são apresentados na Figura 5.2.1. Para a ES (Fig. 5.2a), pode-se observar um caráter ligeiramente alcalino ($pH_{pzc} = 7,5$), conforme relatado anteriormente na literatura (RIBEIRO *et al.*, 2015). Este resultado indicou uma possível capacidade de remoção de cátions, como os metais pesados avaliados neste estudo. Além disso, observando os resultados para o mineral DL (Fig.5.2b), verificou-se uma alcalinidade muito mais acentuada alcançando $pH_{pzc} = 12,1$. Essa característica básica da (DL) dolomita já foi relatada em outros trabalhos (Mangwandi *et al.*, 2014; Salameh *et al.*, 2015a). Para a RC resina comercial na Fig.5.2c, encontrou-se um valor de $pH_{pzc} = 5,7$, indicando suas características ácidas, que podem estar relacionadas com a presença do grupo funcional de ácido sulfônico.

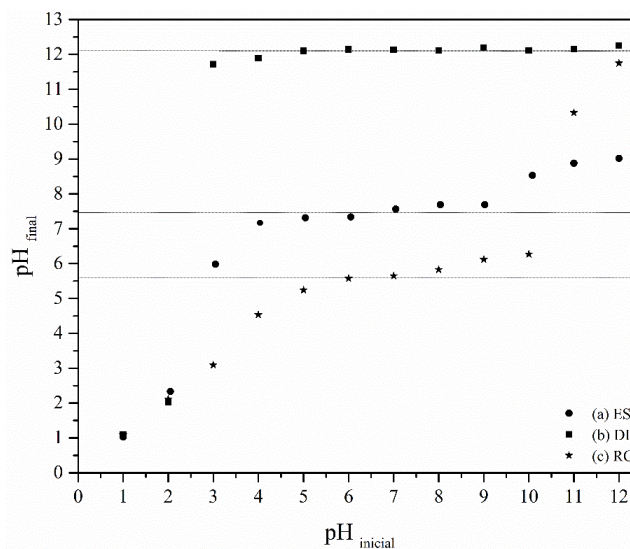


Figura 5.2. Ponto de carga zero (pH_{pzc}): (a) escamas de peixe (ES), (b) mineral (DL) e (c) resina comercial (RC).

5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura - espectroscopia de raios X de energia dispersiva (MEV-EDS)

Nas Figuras 5.3a e 5.3b, são apresentadas as micrografias obtidas para o ES antes e depois do processo de remoção dos metais, onde notam-se conjuntos de fibras ordenadas na ES *in natura* (Fig. 5.3a). A ES apresenta aspecto praticamente uniforme de seus anéis de crescimento, contando com um conjunto de fibras de colágeno que crescem de forma co-alinhadas (IKOMA *et al.*, 2003b).

Após o processo, o ES (Fig. 5.3b) apresentou a formação de uma camada aparentemente rugosa na sua superfície, que pode ser atribuída a um processo de microprecipitação dos metais na sua superfície. Além disso, após o processo de tratamento, a ES não apresentou mais os anéis de crescimento característicos, que podem ser atribuídos à lixiviação da fase inorgânica (apatitas) apresentada na sua estrutura imersa na fase orgânica (composta principalmente por colágeno), como já reportada em outros trabalhos (RIBEIRO *et al.*, 2015). Além disso, após o processo de tratamento, o ES apresentou um caráter gelatinoso, verificando a reação de hidrólise de proteínas ocorrida. Esse fato aliado a saída da fase inorgânica pela ação do ácido, deixou uma maior porção de colágeno na estrutura.

Em relação ao material DL, as micrografias (Fig. 5.3c) exibiram um pó fino em um conjunto com aglomerados de partículas de tamanhos e formas heterogêneas. Após o processo (Fig. 5.3d), a micrografia para DL apresentou uma estrutura cristalina ordenada, isto pode estar relacionado à formação de uma rede cristalina, entre a DL e os metais pesados em solução após o processo de remoção, ou ainda pela precipitação da fração insolúvel. Essa nova estrutura cristalina pode estar relacionada à possibilidade de substituição das espécies originais na constituição DL (Ca ou Mg), que pode ser lixiviada durante o processo em meio ácido, pelos metais disponíveis da fase aquosa (Fe, Zn, Pb) (conforme EDS e DRX - Tabela 5.2 e Seção 5.2.4 ,respectivamente).

As micrografias para a RC mostraram sua forma esférica e uma superfície extremamente lisa (Fig 5.3e). A superfície da RC indicou a ausência de poros em sua estrutura, confirmada pelos parâmetros texturais (área de superfície específica de 1,532 m² g⁻¹ e um volume de poro total igual a 0,011 cm³ g⁻¹, dados fornecidos pelo fabricante da resina) que são valores baixos quando comparados à maioria dos adsorventes.

Finalmente, pode-se ver que, após o processo de tratamento (Fig. 5.3f), as pérolas de partículas da resina apresentaram fissuras, provavelmente pela ação do meio ácido na matriz polimérica do material RC, que contém uma estrutura com fortes ligações cruzadas de poliestireno, que apresenta uma estrutura linear, e o divinilbenzeno.

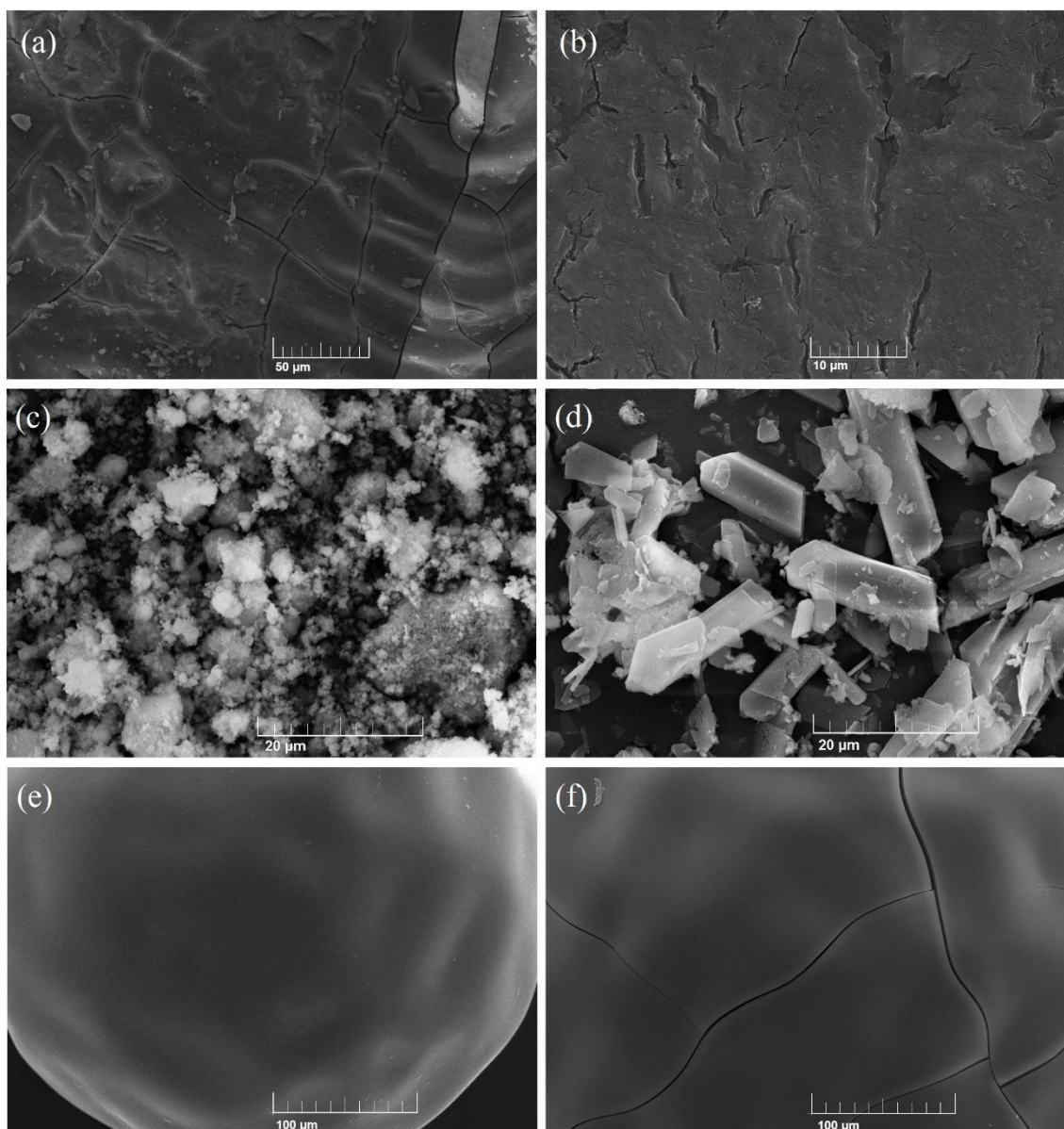


Figura 5.3. Micrografias para (a) ES (Mag. 2000x) e (b) ES após o processo (Mag. 5000x); (c) DL (Mag. 5000x) e (d) DL após o processo (Mag. 5000x); (e) RC (Mag. 750x) e (f) RC após o processo (Mag. 750x).

A Tabela 5.2 apresenta a composição elementar dos três materiais estudados, antes e depois do processo de remoção, pelo método semiquantitativo de espectroscopia

de raio X de energia dispersiva . Para o ES pode ser observado, a presença de C e O que pode estar relacionada tanto com a fase orgânica (colágeno) e inorgânica (por exemplo, atribuída à apatita carbonatada $[Ca_{10} (PO_4)_6 CO_3]$) da escama. A porcentagem de minerais, como Mg e Ca, diminuiu após o processo de remoção, provavelmente devido à ação do pH ácido. A diminuição de C (carbono), a partir de apatita carbonatada, também foi um indicador da lixiviação da fase inorgânica.

Ao analisar os valores da composição DL, observou-se uma alta porcentagem de Ca, Mg e O da estrutura dolomita, elementos também reportados pelas técnicas FTIR e DRX (Seções 5.2.3 e 5.2.4). O mesmo comportamento de lixiviação de Mg e Ca pode ser observado para o mineral. Além disso, encontrou-se uma pequena quantidade de Si, que pode estar relacionada às impurezas presentes no mineral, neste caso possivelmente silicatos (por exemplo SiO_2 , SiO_4).

Tabela 5.2. Composição química dos materiais adsorventes (%m/m) obtida por espectroscopia EDS.

Elemento	ES	ESAT	DL	DLAT	RC	RCAT
C	31,7	27,5	L.D.	L.D.	46,6	49,4
O	35,9	49,0	57,7	63,1	27,8	25,7
P	9,7	8,6	L.D.	L.D.	L.D.	L.D.
Si	L.D.	L.D.	2,1	L.D.	L.D.	L.D.
Na	0,3	L.D.	L.D.	L.D.	9,7	2,9
Mg	0,3	L.D.	13,7	0,7	L.D.	L.D.
Ca	22,2	5,1	26,5	21,3	L.D.	L.D.
S	L.D.	0	L.D.	14,6	16	17,8
Fe	L.D.	9,0	L.D.	0,3	L.D.	3,7
Zn	L.D.	0,7	L.D.	0,1	L.D.	0,3

L.D. = Abaixo do limite de detecção.

ES - Escama de peixe, ESAT - Escama de peixe após o tratamento, DL - Dolomita em pó, DLAT - Dolomita após o tratamento, RC - Resina catiônica, RCAT - Resina catiônica após o tratamento.

Para a RC, uma evidente diminuição de sódio após o processo de remoção pode ser observada, e esse comportamento pode ser atribuído à troca iônica do cátion Na^+ pelos íons metálicos em solução, que foram identificados na fase sólida pela análise de EDS após o processo para todos os materiais investigados, exceto pelo Pb, que por sua baixa concentração, não foi detectado por se tratar de uma análise semiquantitativa.

5.2.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada para ES, DL e RC antes e depois do seu uso, para identificar possíveis mudanças na superfície dos materiais, conforme a Figura 5.4.

Os espectros de infravermelho das escamas de peixe *in natura* foram apresentados anteriormente por RIBEIRO *et al.*, (2015), em que foram observadas bandas de amidas (I, II e III) de colágeno e PO_4^{3-} e CO_3^{2-} das apatitas. Bandas semelhantes foram encontradas por Marrakchi *et al.*, (2017). Os espectros de infravermelho para o ES após o processo (Fig. 5.4b), apresentando uma banda larga entre 3000 e 3600 cm^{-1} , com uma intensidade máxima de 3280 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída às vibrações do estiramento da hidroxila (-OH), tanto da estrutura da escama como também das moléculas de água adsorvidas no material após o processo (COLTHUP, 1950; MINAMISAWA *et al.*, 2004). Nota-se uma banda que varia de 1415 cm^{-1} a 1402 cm^{-1} relacionada ao estiramento C-O de característico de carbonatos (CO_3^{2-}) (RIBEIRO *et al.*, 2015). A modificação em tal banda de carbonato está de acordo com os resultados EDS e MEV previamente discutidos, indicando a lixiviação de fase inorgânica nos meios ácidos. Além disso, a banda formada em 1230 cm^{-1} também ocorreu devido a hidrólise das proteínas do colágeno, as quais formam α -aminoácidos (PAN *et al.*, 2010).

Após o processo, deslocamentos de bandas como 1646 a 1627, 1545 a 1540 e 1454 a 1451 cm^{-1} foram observadas e podem indicar que os grupos amida e carbonato podem atuar na retenção dos íons metálicos (HE *et al.*, 2015; SABER-SAMANDARI *et al.*, 2014). A presença da banda de 1337 cm^{-1} pode indicar as interações do metal pesado com os grupos amino no processo de bioadsorção (HE *et al.*, 2015). Um mecanismo complexo semelhante foi observado para íons de Cu (II) por Uzunoğlu & Özer (2016). Além disso, após o processo, a ES apresentou um caráter gelatinoso e cor avermelhada, cor que pode ser atribuída à assimilação de espécies de Fe na estrutura da ES (SKOOG, 2006).

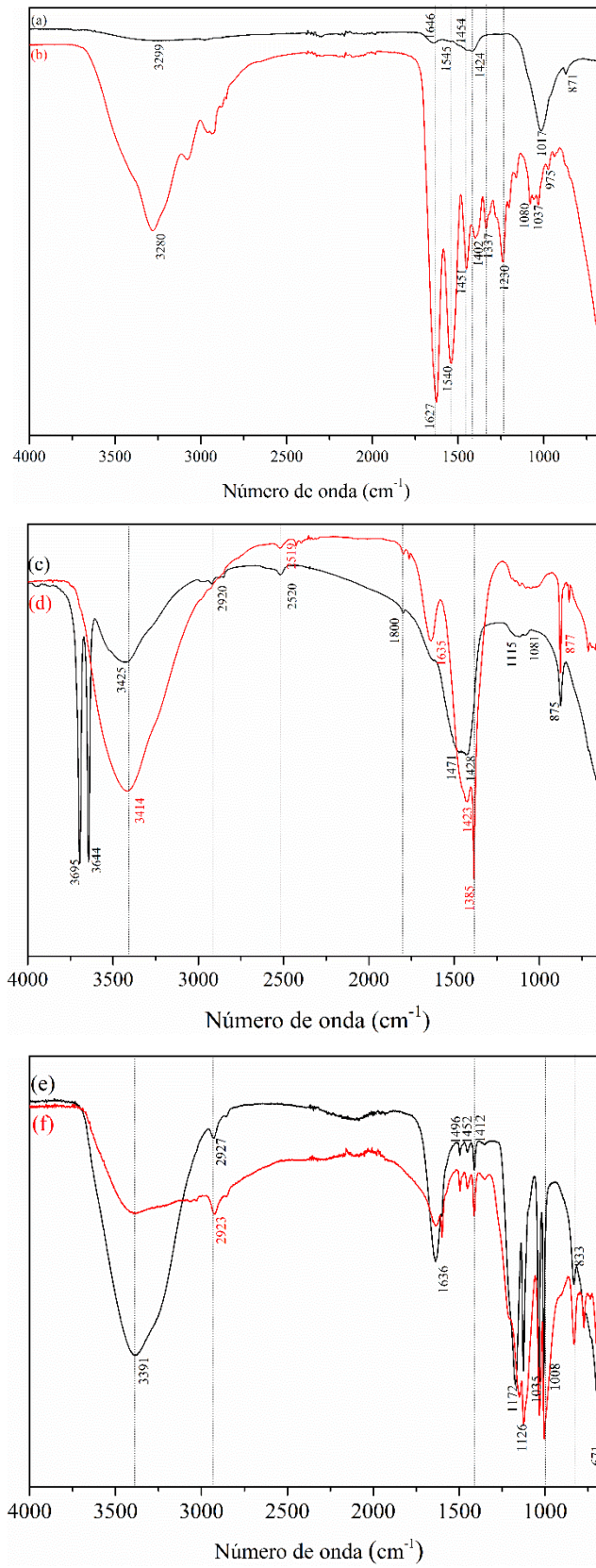


Figura 5.4. Espectros de Infravermelho: (a) ES e (b) ES após o processo; (c) DL e (d) DL após o processo; (e) RC e (f) RC após o processo.

A banda de 1017 cm^{-1} no espectro para ES está relacionada aos grupos fosfato. Após o contato com a solução ácida, esta banda foi modificada gerando várias novas bandas: 1080 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} e 975 cm^{-1} , que pode ser atribuída à influência do fosfato na retenção de íons metálicos. De acordo com Nadeem *et al.*, (2008), os grupos fosfato apresentam geralmente uma ampla faixa de absorção entre 950 a 1100 cm^{-1} , em que tal de mudança comportamento foi provavelmente associado à complexação de grupos fosfato por coordenação com íons metálicos. De acordo com Michalak *et al.*, (2013), em um processo de biossorção, vários grupos podem participar da ligação de íons metálicos dependendo do valor de pH das soluções (por exemplo, carboxil - $\text{pH} = 2$ a 5 , carboxilo e fosfato - $\text{pH} = 5$ a 9). Assim, em um processo de biossorção, os prótons ou cátions de metais leves (por exemplo, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) que estão naturalmente ligados a esses grupos funcionais na superfície do biossorbente, podem atuar como trocadores de cátions com os metais pesados disponíveis em solução. Nesse sentido, observando a diminuição considerável de cálcio (ver resultados EDS - Tabela 5.2), juntamente com os deslocamentos da banda do grupo fosfato, a troca iônica entre o Ca^{2+} e os metais (Fe, Zn e Pb) também pode estar envolvida processos mais complexos de remoção de metais pesados para a ES. Em geral, os espectros de infravermelho para ES indicaram um que processos muito complexos podem agir na remoção de metais pesados, incluindo troca iônica, adsorção, micro-precipitação e complexação. Esse comportamento é típico dos processos de biossorção (FOMINA & GADD, 2014; GADD, 2009) devido à heterogeneidade dos grupos funcionais na superfície.

Os espectros de DL (Fig. 5.4c), podem ser observadas duas bandas estreitas e agudas em 3695 e 3644 cm^{-1} correspondentes aos hidróxidos de cálcio e de magnésio (CORREIA *et al.*, 2015). A banda em 3425 cm^{-1} está relacionada à presença de grupos hidroxilo (OH) de água ligada (ALBADARIN *et al.*, 2014). Pode-se observar também uma banda em 2920 cm^{-1} de OH e em 2524 cm^{-1} a presença de CaCO_3 . As bandas 1800 e 875 cm^{-1} são atribuídas aos grupos carbonato (CO_3^{-2}) (MANGWANDI *et al.*, 2014; YOSHIDA *et al.*, 2015). Além disso, em 1471 cm^{-1} , uma banda de absorção correspondente à vibração ligação C-O também correspondente a carbonatos (ALBADARIN *et al.*, 2014). A banda 1428 cm^{-1} pode ser atribuída a HCO_3^- e, foi observada também a banda em 1115 cm^{-1} de carbonato de cálcio e magnésio (IVANETS *et al.*, 2016). Em 1081 cm^{-1} , uma banda correspondente as vibrações Si-O (ALBADARIN *et al.*, 2014).

Ao comparar as bandas dos espectros de infravermelho após o processo de remoção (Fig. 5.4d) para a DL, foram observadas mudanças em algumas bandas, que podem indicar a interação entre os metais com os grupos funcionais que atuam como locais ativos no mineral. Este material mineral é um sal duplo que quando em contato com a água pode dissolver e hidratar, modificando sua estrutura. A carga da superfície é, portanto, consequência da formação do sistema iônico para a interface sólido-líquido, que é função do pH. Abaixo do pH_{pcz} ($pH_{pcz} = 12,1$), a superfície mineral permanece com uma carga residual positiva (AL-DEGS *et al.*, 2008). Essas mudanças podem ser estendidas para a banda em 3414 cm^{-1} , o que pode ser atribuída à interação dos metais pesados com o grupo hidroxilo (OH). Além disso, esta modificação da banda pode ser um sinal da formação de hidróxidos com os metais pesados disponíveis em solução ($Me(OH)_x$ - onde, Me = Fe, Zn ou Pb, bem como os complexos de coordenação $Me(H_2O)_x(OH)_y$). A cor castanho vermelhada da fase sólida foi observada após o processo de tratamento, que está relacionado ao complexo de Fe (III). Assim, a mudança observada pode sugerir que os grupos hidroxilo podem estar diretamente envolvidos na interação com os metais para formar complexos (YANG *et al.*, 2012). Ao considerar a característica altamente alcalina do DL ($pH_{pcz} = 12,1$ - ver Fig. 5.2b) e a alteração expressiva de pH durante o processo (pH de 1 a 8 - ver Tabela 5.3), a precipitação dos metais é possível para esse sistema em valores de pH próximos da neutralidade. As bandas que representam o grupo CO_3^{2-} modificaram seus comprimentos de onda em 1635 , 1385 , 1423 e 1385 cm^{-1} após a retenção dos íons metálicos, indicando que a substituição íons HCO_3^- pelos íons metálicos pode ter ocorrido (ALBADARIN *et al.*, 2012b; MOHAMMADI *et al.*, 2015).

A Fig. 5.4e mostra os espectros de infravermelho para RC, em que a banda a 3391 cm^{-1} está relacionada aos grupos hidroxilos e a banda em 2927 cm^{-1} a ligação C-H de alcanos. Em 1636 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} a banda referente ao estiramento C-C do anel de fenil derivado da matriz polimérica do estireno-divinilbenzeno da resina (MOVASAGHI *et al.*, 2008; SCHEUFELE *et al.*, 2016). Além disso, as bandas em 1008 e 833 cm^{-1} podem ser atribuídas a torções no plano C=C (ABDULLAH *et al.*, 2015). As ligações C=C do anel aromático correspondentes a estrutura polimérica da resina também pode ser observadas em outras três bandas em 1496 e 1452 cm^{-1} , bem como as vibrações fora do plano em 774 cm^{-1} (Movasaghi *et al.*, 2008). As bandas em 1172 e 671 cm^{-1} foram observadas devido à ligação C-S (ABDULLAH *et al.*, 2015; JAVIER & LIM, 2015), juntamente com 1126 e 1412 cm^{-1} relacionadas à vibração

assimétrica e simétrica de S=O e em 1350 cm^{-1} a vibração axial de S-O (SCHEUFELE *et al.*, 2016), confirmando assim a presença dos grupos sulfonato na resina.

Após o processo (Fig. 5.4f), os deslocamentos de banda de 2927 para 2923 cm^{-1} e o aumento das intensidades das bandas em 1126 , 1035 e 1008 cm^{-1} podem estar relacionados aos compostos metálicos (CIOPEC *et al.*, 2014). O aumento de intensidade nas bandas em 833 e 631 cm^{-1} indica a possibilidade de interações O-M (metais) (JAVIER & LIM, 2015). A banda que se desloca de 1172 para 1150 cm^{-1} indica as interações nos grupos sulfonato, o que pode ser relacionado à troca iônica entre o Na^+ neste grupo funcional pelos metais pesados em solução.

De uma forma geral, verifica-se que a superfície dos materiais, apresentam grupos funcionais distintos os quais são responsáveis pela remoção dos metais em solução. Durante o processo de remoção, esses materiais são afetados pela acidez do meio e em algumas vezes pode modificar os grupos funcionais a ponto de inibirem a remoção, ou em outras situações, facilitarem esse caminho.

5.2.4. Análise por difração de raio X (DRX)

Os difratogramas de materiais ES, DL e RC antes e depois do processo são mostrados na Figura 5.5. Em relação a ES (Fig. 5.5a), resultados semelhantes aos relatados por Ribeiro *et al.*, 2015, indicando a presença de um halo característico de estruturas amorfas de fases orgânicas, correspondente ao colágeno, e também um pico em 32° relacionado à fase inorgânica de apatitas, confirmando ambas as fases como discutido anteriormente em resultados FTIR e MEV-EDS.

Após a utilização da ES no processo (Fig. 5.5b), um aumento no halo na região de $2\theta = 15^\circ$ a 25° é relacionado à fase orgânica amorfa (ZHOU *et al.*, 2015), devido ao contato com o meio ácido, confirmando a hidrólise do colágeno e a lixiviação da fase inorgânica, levando a maior exposição da fase do colágeno. Além disso, o desaparecimento do pico da fase inorgânica (32°) confirma a com a remoção dessa fase na estrutura ES (HE *et al.*, 2015). O surgimento do pico intenso em 27° pode provavelmente estar relacionado à presença de metais pesados após o processo de remoção. Uma vez que o Fe apresentou-se em maior concentração no efluente ($C_{\text{Fe}} = 344 \pm \text{mg L}^{-1}$), a presença deste pico pode provavelmente ser atribuída as estruturas contendo esse metal. De acordo com PARGA *et al.*, (2014), o pico em 27° está

relacionado ao oxi-hidróxido de ferro (III) (isto é, anidro - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e sua forma hidratada - $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$, o que é muito provável para valores de pH superiores a 4. Este resultado ratifica os resultados do infravermelho, bem como a formação do precipitado avermelhado observado após o processo de tratamento.

Para o mineral DL antes do processo (Fig. 5.5c), os picos característicos da estrutura cristalina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram observados em 18° , 28° , 34° , 47° , 51° e 55° (MANGWANDI *et al.*, 2014). Além disso, os picos em 38° e 58° correspondem a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e em 29° e 40° a CaCO_3 (CORREIA *et al.*, 2015; SALAMEH *et al.*, 2015), sendo o surgimento de hidróxidos na estrutura da dolomita relacionado com sua higroscopicidade. Por fim, os picos em 21° e 26° indicaram a presença da estrutura SiO_2 (banco de dados JCPDS: 36-0426 dolomita (2011)). Em geral, os picos observados confirmam que este material mineral apresentaram como composição principal a dolomita, bem como outras impurezas, confirmando os resultados obtidos no infravermelho e nas micrografias.

Após a utilização da DL no processo (Fig. 5.5d), poucos picos permaneceram no difratograma. Deve-se ressaltar que o mesmo pico foi observado para ES e DL, o que provavelmente pode estar relacionado à precipitação de metais pesados para estes dois materiais alcalinos ou ainda a formação de novos sais como por exemplo, CaSO_4 (OLIVA *et al.*, 2010).

O pico em 29° (Fig.5.5d) está associado ao óxido de cálcio inferindo que esse composto possivelmente permaneceu na estrutura DL após o processo. Este resultado provavelmente estava relacionado com a menor solubilidade do Ca ($0,013 \text{ g L}^{-1}$ a 25° C), quando comparado ao Mg ($0,139 \text{ g L}^{-1}$ a 25° C), valores obtidos em água pura e pH neutro (ATKINS *et al.*, 2016). Os resultados do DRX estão de acordo com a diminuição do teor de magnésio após o processo por EDS (Tabela 5.2), indicando que o magnésio foi lixiviado para a solução enquanto o cálcio permaneceu em fase sólida interagindo com os cátions em solução. Em geral, as mudanças nos difratogramas indicaram o desaparecimento da maioria dos picos correspondentes aos hidróxidos, permitindo a formação de novos complexos com a entrada dos metais.

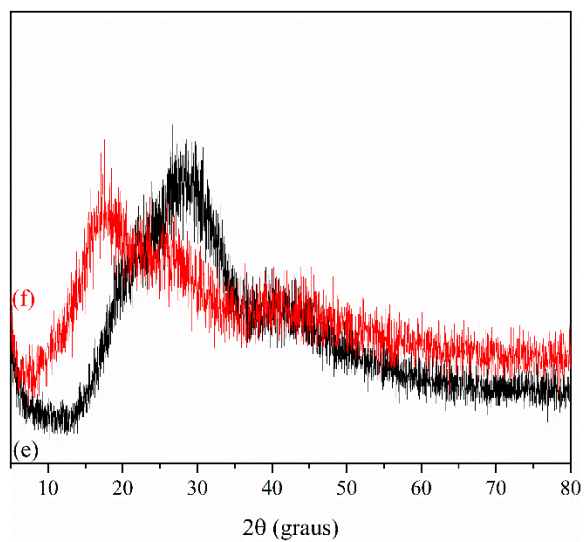
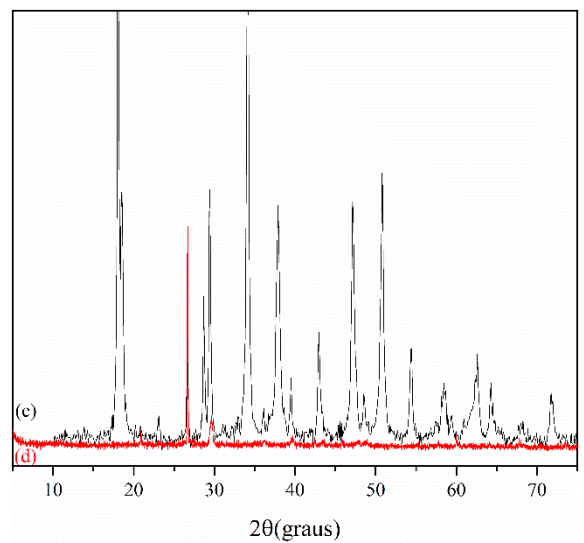
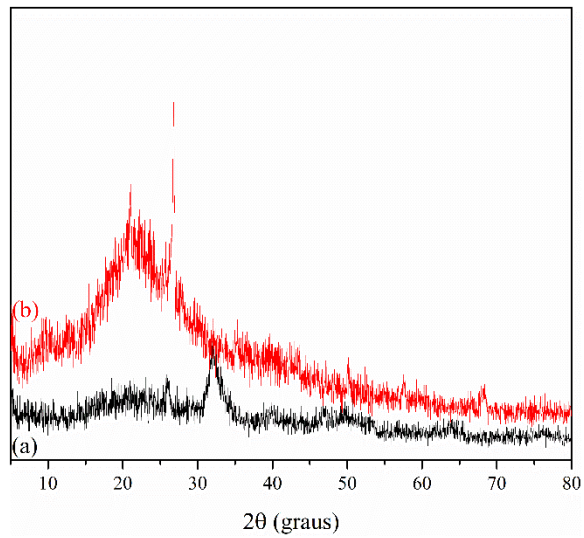


Figura 5.5. Difratogramas: (a) ES e (b) ES após o processo; (c) DL e (d) DL após o processo; (e) RC e (f) RC após o processo.

A análise DRX para o RC mostrou difratogramas típicos de amostras de polímeros, em que um halo característico de material polimérico amorfo foi identificado entre 20° e 30° (BENTO *et al.*, 2017; MASOUMI & GHAEMY, 2014; NEVES *et al.*, 2011). Após o processo de remoção de metal, as pequenas mudanças ocorridas no difratograma são relacionadas ação do processo na matriz do material, sendo ainda caracterizada por sua estrutura amorfa (REN *et al.*, 2009).

Portanto, ao analisar o DRX juntamente com o FTIR e os resultados de MEV-EDS para os três materiais avaliados, observa-se que diferentes mecanismos (por exemplo, precipitação, complexação, adsorção, troca de iônica) podem reger a remoção de metais pesados, de acordo com suas características físico-químicas. Além disso, pode-se notar que, para cada material avaliado, observou-se uma lixiviação e perda de massa (Secção - 5.3), indicando uma instabilidade química e física devido à característica extremamente ácida do efluente, que é comumente um fator chave em relação aos processos de adsorção, uma vez que o pH das soluções influencia significativamente o seu desempenho na remoção de metais.

5.3. Ensaios de remoção de metais pesados

Para avaliar a eficiência dos diferentes materiais adsorventes na remoção de metais de uma solução aquosa, realizaram-se experimentos em escala laboratorial. Os testes foram realizados utilizando as escamas do peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*) (ES), o adsorvente mineral (DL) e a resina de troca iônica Amberlite IR 120 (RC) e uma solução metálica preparada com base no pH e nas concentrações dos metais pesados (Fe, Zn, Pb) anteriormente observados no efluente industrial em estudo. Nesse sentido, a solução metálica utilizada nesses testes foi preparada com as seguintes características: $C_{Fe,0} = 390 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Zn,0} = 54 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Pb,0} = 27 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 1$.

5.3.1. Cinéticas de remoção

A cinética de remoção de metais pesados (Fe, Zn, Pb) utilizando os diferentes adsorventes é mostrada na Figura 5.6(a-c). Avaliando os resultados obtidos pode-se observar que todos os materiais avaliados foram capazes de remover os metais pesados

da fase líquida, especialmente o RC, que atingiu valores de concentração próximos a zero.

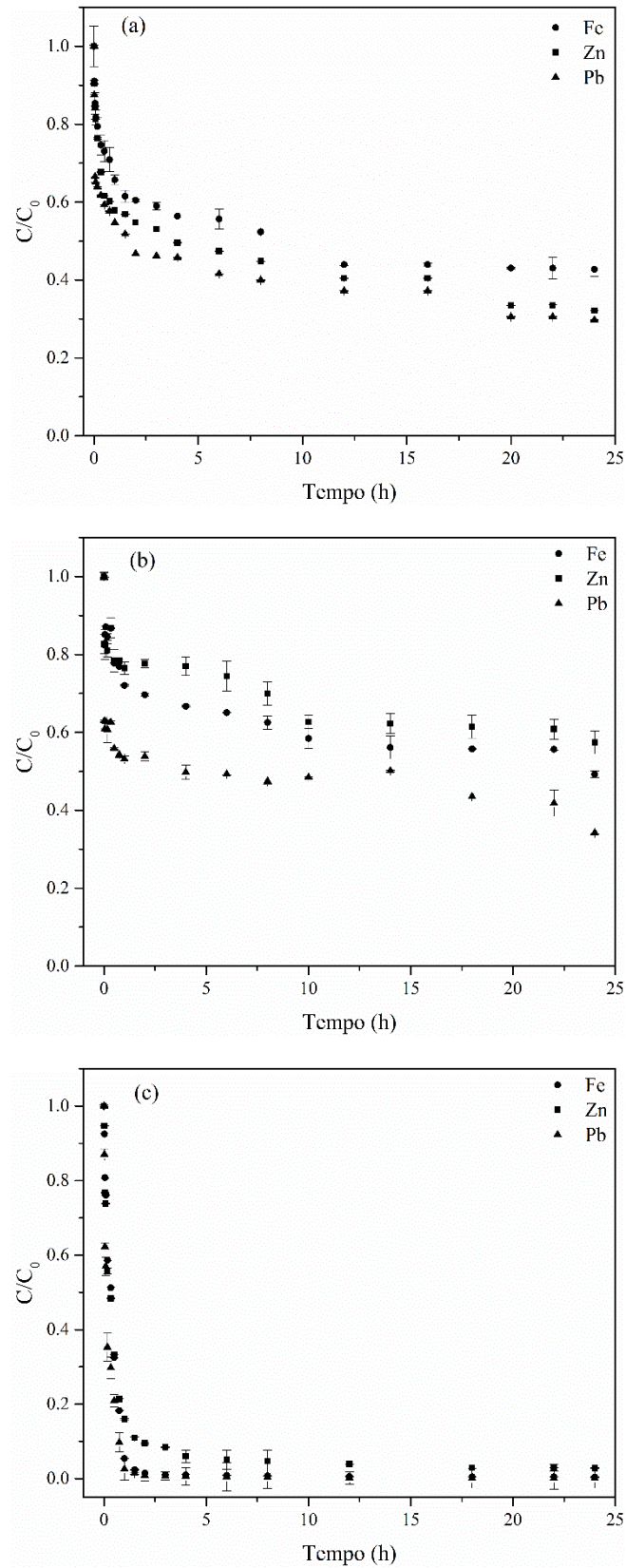


Figura 5.6. Cinética de remoção dos metais Fe, Zn e Pb da solução metálica pela: (a) ES, (b) DL e (c) RC. (Condições experimentais: $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $m_{\text{ads}} = 20\text{ g}$).

As porcentagens de remoção alcançadas no final do processo para cada material adsorvente foram 55, 67 e 69% (Fe, Zn e Pb, respectivamente) para ES, 48, 43 e 67% (Fe, Zn e Pb, respectivamente) para DL e 99, 96 e 99% (Fe, Zn e Pb, respectivamente) para a RC. A mesma massa inicial de cada material adsorvente foi utilizada em todos os experimentos. Além disso, analisando as Figuras 5.3.1a-c, pode-se observar que a RC mostrou a cinética mais favorável entre os materiais avaliados, atingindo um tempo de equilíbrio próximo a 2,5 h, seguido de DL (10 h) e ES (12 h).

Além das cinéticas, foi realizada a caracterização elementar da fase líquida antes e após o tratamento. A amostra coletada no tempo de 24 h foi selecionada para determinação das concentrações elementares. Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados obtidos na análise elementar da fase líquida antes e após os processos de remoção aplicados para cada um dos materiais. Ao observar os valores obtidos, apesar de todos os materiais terem apresentado capacidade de remover, a RC foi a única que alcançou os níveis abaixo dos limites estipulados pela legislação (CONAMA, Norma 357/2005) para metais pesados. As concentrações observadas para os íons Fe, Zn e Pb foram 15, 5 e 0,5 mg L⁻¹, respectivamente -). Além disso, para outras espécies potencialmente nocivas (por exemplo, Cr e Cu), os adsorventes também apresentaram, após as cinéticas, valores abaixo dos permitidos pela legislação ao final do processo.

A caracterização elementar também mostrou uma lixiviação de elementos para cada adsorvente. Por exemplo, para as escamas de peixe (ES), um aumento de Ca, P, Na e Cl, está relacionado à lixiviação da fase mineral (por exemplo, hidroxiapatitas, apatita carbonatada e clorapatitas), como observado na análise MEV-EDS e FTIR. Para o material DL, observou-se o aumento da concentração de Ca, Mg e Na na fase líquida, também característico do material dolomítico. Em outras palavras, o aumento de Ca e Mg na solução final é justificado pelo fato de que esses cátions apresentam uma solubilidade relativa em meio aquoso, considerando ainda que o meio era extremamente ácido. Para o RC observou-se um aumento significativo de Na na fase líquida, o que está relacionado à troca iônica do Na⁺ pelos metais em solução, conforme discutido anteriormente. Além disso, o aumento na concentração de enxofre na fase líquida, indica que a resina sofreu a ação do meio em seus grupos funcionais SO₃⁻, mostrando assim sua instabilidade em condições de pH ácidos.

Tabela 5.3. Caracterização elementar da solução metálica (SM) antes do tratamento e da solução metálica após o tratamento (SMAT) pelos diferentes materiais adsorventes.

Elemento	SM		SMAT – $\bar{C} \pm SD$ (mg L ⁻¹)					
	$\bar{C} \pm SD$ (mg L ⁻¹)		ES		DL		RC	
Na	374	±14,0	734,4	±10,5	711,1	±0,2	19343,7	±20,4
Mg	8,3	±0,4	15,0	±0,5	116,3	±0,5	3,2	±0,1
P	2,1	±0,4	124,1	±2,6	0,5	±0,2	0,0	±0,0
S	7,2	±0,2	0,5	±0,0	4,1	±0,2	21,3	±0,1
Cl	4,8	±0,1	91,5	±0,4	9,6	±0,1	6,7	±0,0
K	8,9	±0,1	17,3	±0,1	3,3	±0,1	11,1	±0,0
Ca	0,2	±0,1	149,8	±0,3	3721,1	±0,1	4,0	±0,0
Cr	1,1	±0,2	0,0	±0,0	0,1	±0,1	0,1	±0,0
Mn	1,0	±0,0	4,1	±0,1	0,4	±0,2	0,1	±0,0
Fe	390,8	±6,0	183,2	±0,0	196	±0,2	1,0	±0,0
Cu	2,2	±0,2	1,7	±4,9	0,1	±0,0	0,5	±0,0
Zn	54	±3,0	21,1	±0,0	26,5	±0,8	2,1	±0,0
Ag	2,3	±0,0	1,0	±0,2	3,2	±0,2	2,8	±0,0
Ba	2,0	±0,3	3,2	±0,0	0,5	±0,0	1,0	±0,0
Pb	27,9	±0,2	8,5	±2,7	9,5	±0,3	0,1	±0,0
pH _{final}	1		5		8		1	

*SD - desvio padrão (mg L⁻¹).

Os resultados estão de acordo com as técnicas de caracterização discutidas anteriormente (isto é, FTIR e DRX). A técnica TXRF apresenta restrições na quantificação de espécies com número atômico abaixo do Al ($Z < 13$), portanto os valores de Na⁺ observados são apenas uma estimativa (ou seja, semiquantitativa). No entanto, para a RC, os valores de pH da solução permaneceram próximos ao pH inicial (pH_{inicial} = 1). Desta forma, apesar de a RC apresentar melhores capacidades de remoção de metais pesados, este material não forneceu um efluente neutro, o que poderia exigir sua posterior neutralização. Observa-se que mesmo para valores de pH extremamente ácidos, como neste caso, os grupos funcionais da RC (ou seja, os ácidos sulfônicos) estão majoritariamente em sua forma dissociada (sua base conjugada - sulfonato - SO₃⁻) levando em consideração o $pK_a = -2,7$ do ácido sulfônico (MONTE BLANCO *et al.*,

2017). Sendo assim, esse fato explica a alta capacidade de remoção dos cátions em solução devido às intensas interações eletrostáticas com os grupos funcionais da RC. Outros fatores podem ser evidenciados como a liberação intensa de íons Na^+ para a solução durante o processo, indicando a troca entre esses íons com os metais pesados da solução. Em geral, a RC apresentou uma melhor capacidade para a remoção de metais pesados, quando comparada com os outros materiais. No entanto, foi ineficiente para a neutralização do efluente. Por outro lado, a ES e DL, foram capazes de atingir valores de pH dentro dos limites da legislação (pH = 5-9).

Além da caracterização elementar na fase líquida, a fase sólida remanescente (lama) após o processo, também foi caracterizada em termos de composição dos elementos como mostrado na Tabela 5.4. Ao analisar a caracterização elementar na fase sólida, foi possível identificar os metais pesados Fe, Zn e Pb em todos os materiais adsorventes. Em relação à massa de lama restante no final do processo, a DL foi a que gerou a maior quantidade de lama, ou seja, 14 g (70% da massa inicial). Por sua vez, a ES reduziu sua massa pela metade, resultando em 10 g (50%), sendo que a redução da massa pode ser associada à lixiviação observada da fase inorgânica (como já discutido nas seções anteriores). Este resultado está de acordo com a composição das fases orgânicas/inorgânicas nas escamas de peixe, cujos valores são geralmente em torno de 50/50 (% m/m), conforme relatado em outros trabalhos (IKOMA *et al.*, 2003b; VILLANUEVA-ESPINOSA *et al.*, 2001). Nesse sentido, é possível afirmar que a redução de 50% de massa da escama, deve-se à lixiviação completa da composição inorgânica desse material.

Para o RC, observou-se uma massa final de resina após o processo foi de 11 g (55%), o que está relacionado ao pH extremamente ácido do meio, causando diminuição significativa da massa da RC, como justificando aspecto craquelado observado nas imagens de MEV (Fig. 5.3f). Este fato se justificou pelo surgimento de S e Na em grandes quantidades da fase líquida após o processo (ver Tabela 5.3). As grandes quantidades de lama permanecem no setor como um problema significativo, pois dependem elevados custos de descarte. Portanto, a minimização das lamas deve ser considerada como um fator relevante.

Tabela 5.4. Caracterização elementar dos diferentes materiais adsorventes e lama gerada.

Elemento	$\bar{C} \pm SD$ (mg kg ⁻¹)											
	ES		ESAT *		DL		DLAT		RC		RCAT	
Na	4082,2	±15,0	1349	±12,3	0,0	±0,0	564,2	±0,0	17019,3	±0,4	2150	±12,0
Mg	46,3	±3,0	24,7	±1,3	692,1	±3,1	563,9	±0,0	2,1	±0,1	3,4	±0,1
P	935,9	±2,4	140,2	±1,5	11,9	±0,6	1,4	±0,1	33,4	±0,1	34,6	±1,0
S	1294,1	±4,9	340,8	±10,1	0,0	±0,0	6,5	±0,1	110,7	±0,3	95,7	±0,7
Cl	62,8	±1,4	99,0	±2,6	0,0	±0,0	3,2	±0,2	4,0	±1,7	2,1	±0,1
K	4,6	±0,8	22,6	±1,4	8,1	±0,2	10,9	±0,8	51,6	±0,2	1,2	±0
Ca	10,0	±0,5	39,2	±2,3	2742,3	±17	799,1	±1,3	12,2	±0,1	4,7	±0,2
Cr	1,4	±0,1	1,1	±0,0	0,0	±0,0	1,4	±0,5	1,3	±0,4	1,0	±0,0
Mn	1,3	±0	6,8	±0,1	1,7	±0,0	2,0	±0,0	0,7	±0,4	1,2	±0,0
Fe	13,7	±0,8	212,3	±0,7	13,9	±0,6	284,8	±0,0	15,1	±0,6	319,4	±3,9
Cu	0,0	±0,0	2,9	±0,0	0,0	±0,0	0,0	±0,0	1,8	±0,9	1,8	±0,0
Zn	0,0	±0,0	45,5	±0,9	0,0	±0,0	21,3	±0,1	2,3	±0,1	47,9	±2,5
Ag	11,2	±1,2	0,0	±0,0	19,6	±0,5	0,9	±0,4	2,1	±0,1	3,5	±0,6
Ba	3,8	±0,0	4,1	±0,0	1,3	±0,1	0,0	±0,0	6,0	±0,1	2,3	±0,1
Pb	0,0	±0,0	16,6	±0,3	0,0	±0,0	18,9	±0,0	0,8	±0,2	29,5	±1,1
Massa de lama (g)	20		10		20		14		20		11	

* AT – Após o processo de tratamento (e.g. ESAT – escamas de peixe após o tratamento);

** Todos os experimentos foram realizados utilizando a massa inicial de 20g.

Ao avaliarmos os resultados obtidos da análise elementar verifica-se que, devido ao caráter extremamente ácido do meio, este altera a estrutura dos materiais. Desta forma, composição da fase sólida dos materiais modifica-se como consequência da liberação de compostos para o meio aquoso. Além disso, verifica-se a entrada dos metais pesados inicialmente presentes na fase líquida na estrutura dos materiais. Desta forma, é possível concluir que de acordo com as características de cada material avaliado, a ação do meio ácido pode interferir na dinâmica de remoção dos metais em solução tendo em vista as possíveis modificações estruturais nos materiais. Dentre as possíveis modificações é possível citar dissolução, lixiviação, hidrólise e alteração na carga residual da superfície.

Com base dos resultados preliminares obtidos, foi possível verificar que:

- (i) Os materiais adsorventes testados foram capazes de remover os metais pesados Fe, Zn e Pb de uma solução metálica multicomponente a qual

foi preparado com base nas características de um efluente industrial previamente caracterizado;

- (ii) A RC mostrou a maior capacidade de remoção de metais da fase líquida e uma cinética favorável;
- (iii) A lixiviação de Ca e Mg do adsorvente mineral DL e da fase inorgânica das escamas de peixe que ocorreram durante o processo de remoção dos metais pesados da fase líquida, levaram ao aumento do pH da fase líquida;
- (iv) O processo de remoção de metais pesados usando as escamas ES e o adsorvente mineral DL não pode ser descrito fenomenologicamente apenas por um fenômeno de adsorção, mas um processo muito mais complexo envolvendo outros processos simultâneos tais como complexação, precipitação e adsorção).

Com base nos dados cinéticos, juntamente com a caracterização física, química e morfológica dos materiais adsorventes (antes e depois do processo), evidenciou-se que os materiais apresentaram um grande potencial como agentes na remoção de metais pesados e elevação do pH do meio aquoso, com exceção da resina que não alterou os valores de pH da solução metálica ácida.

Analisando o conjunto de dados obtidos, devemos levar em consideração que o objetivo do presente trabalho é atingir as exigências da legislação, em termos de limite de concentração de metais e bem como o pH. Necessita-se então, de um material, ou ainda a combinação de dois deles que, elevem o pH do efluente e ao mesmo tempo reduzam a carga de metais pesados. Dentre os materiais avaliados, valores de porcentagem de remoção foram melhor apresentados pela escama e pela resina. A dolomita por sua vez, apresentou uma grande capacidade de elevar o pH, mesmo em extremas condições ácidas. Uma vez que cada material adsorvente apresentou características diferentes em termos de capacidade de remoção de metais pesados e elevar o pH, a possibilidade de um processo combinado foi testada. A primeira etapa inicia aplicando-se a dolomita, material que além de ter capacidade de elevar o pH do meio ácido, promove outros processos como dissociação precipitação, formação de complexos e adsorção. A escama não poderia ser utilizada na primeira etapa, uma vez que o pH ácido lixivia grande parte dos grupos fosfato, e da mesma forma a resina, a qual também sofre ação do ácido liberando S no meio aquoso, mostrando sua

instabilidade em valores de pH ácidos. Assim, o processo em série seguiria por uma segunda fase, após a elevação do pH, aplicando a escama de peixe ou resina de troca iônica para remoção de metais pesados, considerando as capacidades de remoção obtidas nos resultados anteriores. Dessa forma, esse processo em série será descrito ao longo do texto como processo híbrido, que contará com duas etapas sequenciais, com o objetivo de elevar o pH do meio, reduzir ao mínimo a carga de metais, e gerar a menor quantidade de lama química.

5.3.2. Avaliação da influência do pH inicial da solução na remoção de metais pesados

Nessa etapa foram avaliadas as capacidades de remoção em diferentes valores de pH inicial de cada material a ser usado na segunda etapa do processo híbrido, que seria empregado após a utilização da dolomita. Para isso, realizaram-se ensaios para investigar a melhor condição de pH inicial da solução na remoção dos metais Fe, Zn e Pb pelos materiais ES e RC, as quais foram apresentaram as melhores capacidades de remoção, foram realizados experimentos variando o pH inicial na faixa entre 1 e 5, conforme a Fig. 5.7.

Na Fig. 5.7a são apresentadas as porcentagens de remoção dos metais Fe, Zn e Pb para ES, na qual verifica-se que o pH 3 foi o mais favorável na remoção dos três metais. Isso pode estar relacionado lixiviação de fosfatos e carbonatos da estrutura inorgânica da escama devido ao pH ácido, facilitando a incorporação dos metais na superfície do orgânica desse material (UZUNOĞLU & ÖZER, 2016). Para valores de pH menores que 3, pode ocorrer competição entre a grande quantidade de íons H^+ presentes no meio ácido e os metais em solução. Em valores de pH extremamente baixos, a ação ácida pode deteriorar os grupos funcionais existentes, além de levar a perda de massa do material por lixiviação.

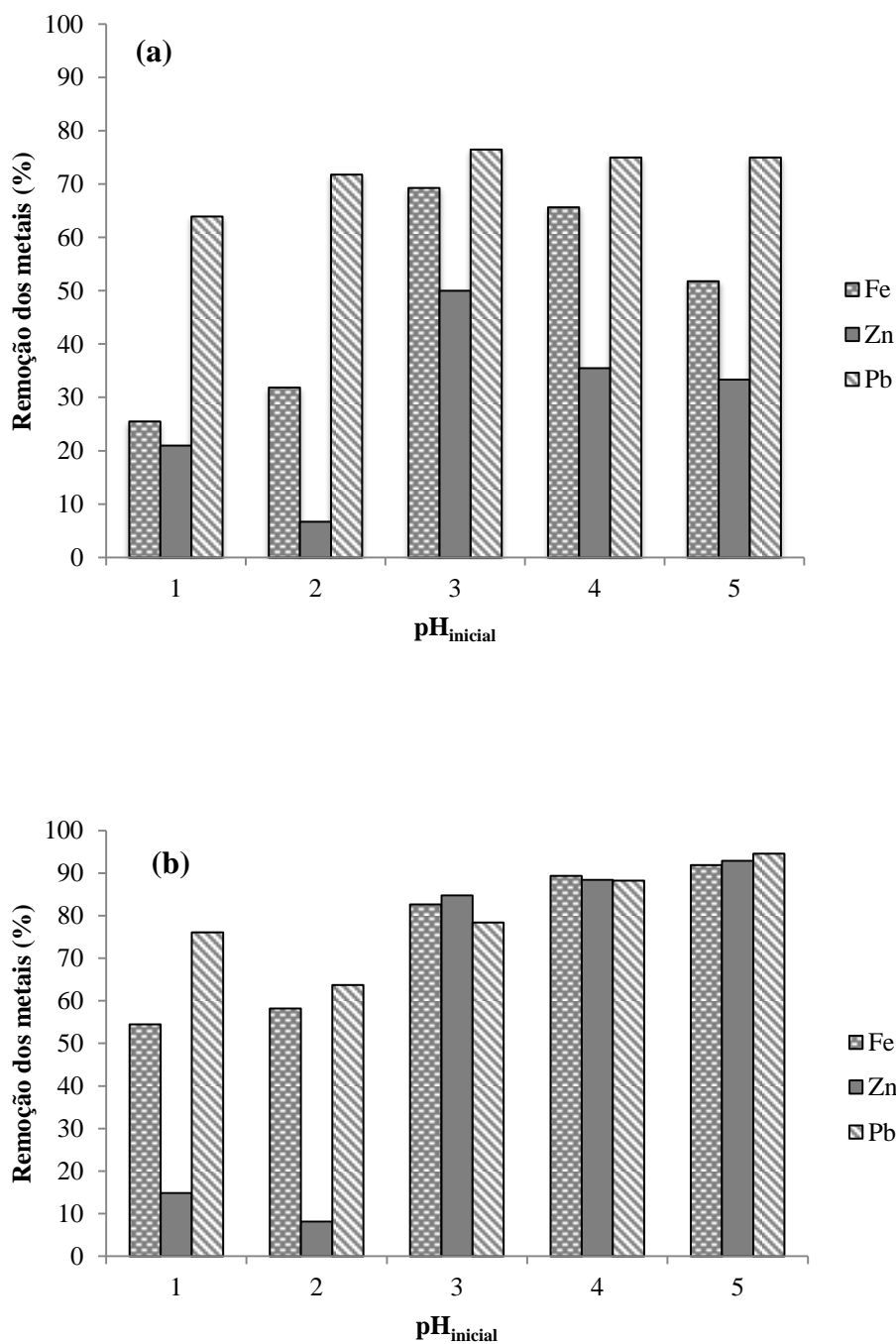


Figura 5.7. Avaliação da influência do pH inicial da solução na remoção dos íons Fe, Zn e Pb por: (a) ES e (b) RC.

Na Fig. 5.7b é possível observar que, para o material RC, a melhor condição de remoção ocorreu no pH 5, obtendo porcentagens de remoção altas para os três metais. Considerando que o grupo ionizável $-SO_3H$ da resina pode ganhar ou perder prótons, isso resultará em uma superfície carregada que varia com o pH. Em uma faixa de pH menor que o $pH_{zpc} = 5,7$, a superfície da resina encontra-se positivamente carregada,

enquanto em pH maior que o pH_{pcz} , a superfície da resina encontra-se negativamente carregada (BORBA, 2009). Dessa forma, espera-se que maiores porcentagens de remoção ocorram próximos ou acima do $\text{pH}_{\text{pcz}} = 5,7$.

Considerando-se o $\text{p}K_a$ dos grupos sulfônicos da resina, esta se encontra na forma aniônica para toda a faixa de pH estudado. No entanto, observa-se nos valores de pH mais ácidos ($\text{pH} < 3$) um decréscimo na remoção dos metais em solução. Este comportamento provavelmente está associado à competição dos metais e os prótons em excesso na solução pelos sítios da resina. A Fig. 5.8. apresenta a curva de neutralização obtida adicionando massas de DL em uma solução em $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1$. Considerando que se trata de um equilíbrio ácido-base, uma grande quantidade de massa é necessária para que se atinja o $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2$, diminuindo consideravelmente com a proximidade da neutralidade. Considerando os resultados obtidos, para elevarmos o pH de 1 para 3 e 1 para 5 são necessárias, aproximadamente, 17 $\text{g}_{\text{DO}}/\text{L}$.

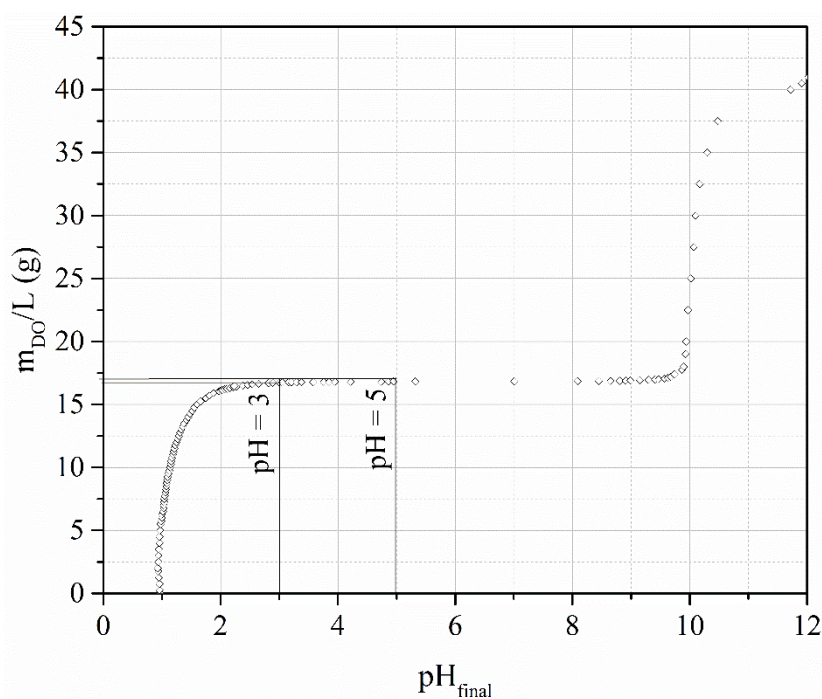


Figura 5.8. Quantidade de massa de dolomita em função do pH_{final} para experimentos de neutralização.

5.4. Processo híbrido de remoção

Para avaliar a eficiência da configuração dos processos de remoção na forma sequencial, foi realizado um processo híbrido para elevar o pH do meio e reduzir a concentração de metais. Para isso inicialmente cinéticas de remoção em diferentes condições de condições de pH_{final} foram realizados para avaliar a melhor conformação para um processo híbrido eficiente.

5.4.1. Cinéticas de pré-neutralização pela dolomita

Na Fig. 5.9(a-b) são apresentadas as curvas da cinética de remoção dos metais Fe, Zn e Pb utilizando a DL de modo a atingir valores de pH finais próximos a 3 (Fig.5.9a) e 5 (Fig.5.9b), respectivamente. Os dados apresentados foram normalizados em função da concentração inicial de cada elemento (Fe, Zn e Pb). De uma forma geral, para ambas as condições avaliadas, foi observado um comportamento próximo a um cinética de adsorção favorável, isto é, uma remoção dos metais da fase líquida inicialmente rápida ($t = 0 - 10$ min) seguida de uma redução da inclinação da curva cinética indicando uma tendência do sistema ao equilíbrio. No entanto, o processo fenomenológico de remoção dos metais da fase líquida pela ação da DL não é puramente adsorção. De acordo com os resultados da caracterização física, química e morfológica deste material, existe a possibilidade de que o fenômeno seja regido pela dissolução de compostos (Ca^{2+} , Mg^{2+} e CO_3^-) (ALBADARIN *et al.*, 2012a; WARREN, 2000) da estrutura DL seguido pela formação de complexos (tais como hidróxidos, óxidos, sulfatos, etc.) e precipitação dos mesmos (ALBADARIN *et al.*, 2012) Isso também foi reportado na análise de DRX (Secção 5.5) e pode ser observado pelo diagrama de especiação da solução metálica em meio ácido apresentado na Fig. 5.10. Além disto, existe a possibilidade de que haja em paralelo o processo de adsorção e/ou troca iônica dos metais na parte não dissolvida da DL (sólido remanescente) (SALAMEH *et al.*, 2015b). Esta hipótese está associada à comparação entre as curvas da cinética de remoção dos metais da fase líquida e a curva cinética do pH.

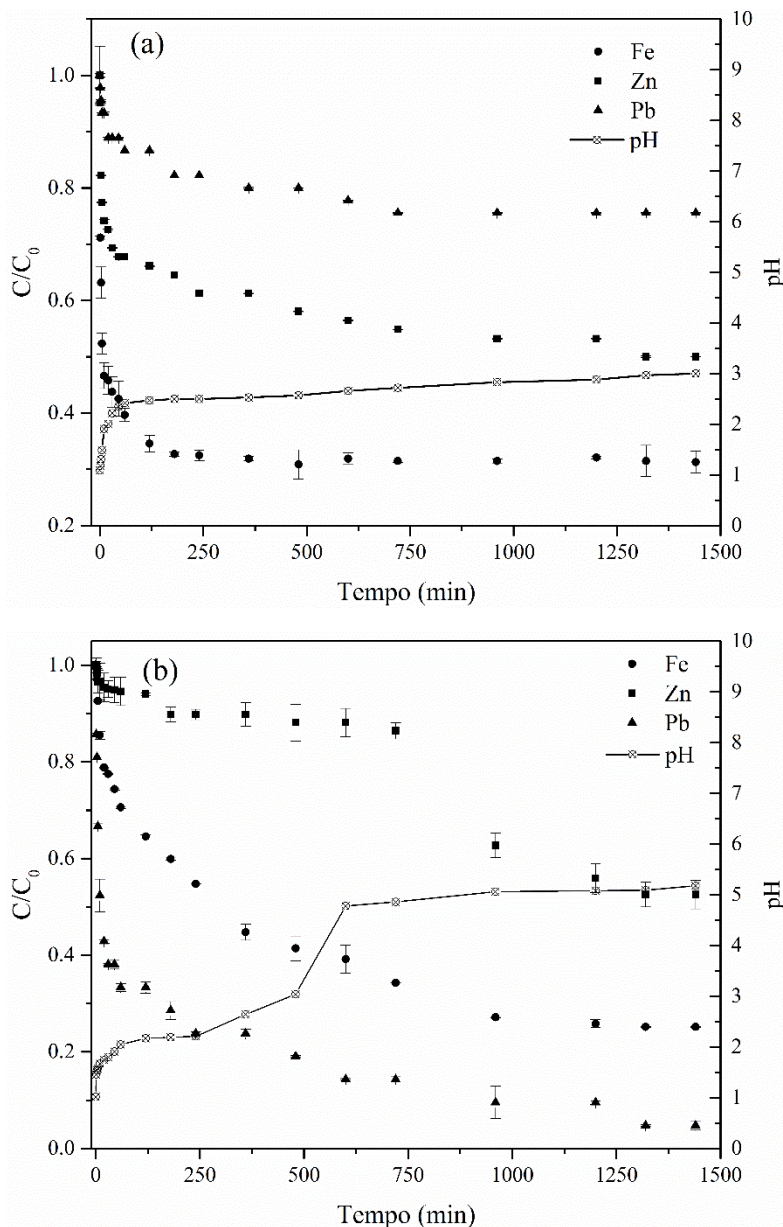
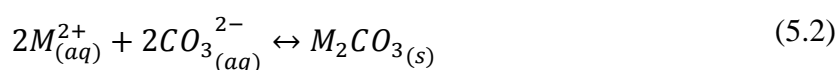
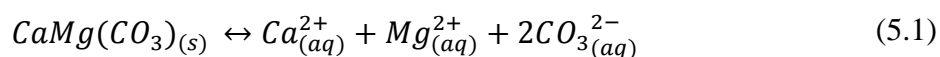


Figura 5.9. Cinéticas de remoção e curva de pH para os íons Fe, Zn e Pb por dolomita em (a) $pH_{\text{final}} 3$ e (b) $pH_{\text{final}} 5$.

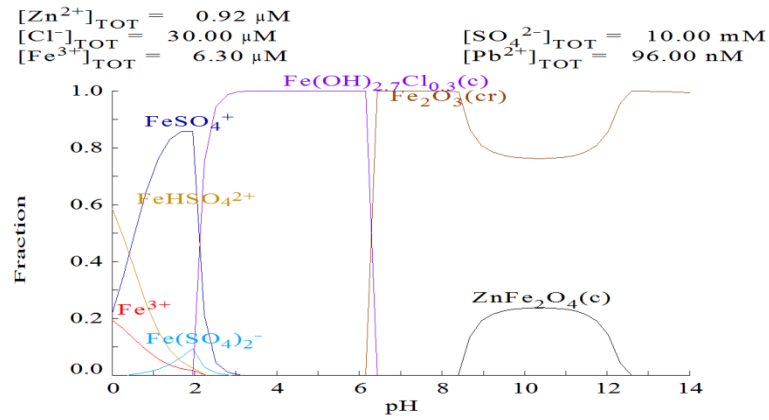
Verifica-se nas Figuras 5.9(a-b) que a remoção da concentração de metais ocorre também nos primeiros minutos, mas com o decorrer da cinética, a queda continua ocorrendo reduzindo a concentração gradativamente. No momento que o pH se aproxima da estabilidade, a remoção se quase em equilíbrio. A dissolução da DL no início do processo, a qual acarreta na precipitação e a formação de complexos, promove a alta redução dos metais, seguida pela estabilização do pH, podendo ocorrer ao processo de adsorção e troca iônica, são os principais responsáveis pela remoção dos metais pesados da solução.

A redução na concentração de íons Fe foi observada para ambas as cinéticas, uma vez que para a faixa de pH avaliada (1-3 e 1-5), esse metal pode estar envolvido em diversos processos como complexação, precipitação e adsorção. Por sua vez, a cinética de remoção dos íons Zn apresentou uma redução menos expressiva quando comparada com o Fe. No entanto, para valores de pH acima de 3, a formação de complexos e intermediários com esse metal é possível (Vide – Diagrama de especiação – Fig. 5.10). O Pb apresentou uma cinética rápida para ambas as cinéticas, no entanto, a maior queda na concentração aconteceu para a cinética finalizada em pH = 5, indicando que o aumento do pH pode levar a formação de complexos, precipitados, ou ainda ter sido adsorvida, nessa condição de pH. Esses fatos indicam que o processo envolvendo a remoção de metais pela dolomita envolve um processo simultâneo de neutralização e adsorção dos metais. Segundo Hu *et al.*, 2014, na reação de adsorção na superfície do material, duas reações de superfície controlam a adsorção de metal. Ao considerarmos a dissociação da dolomita, podemos estabelecer as Equações (5.1) e (5.2):

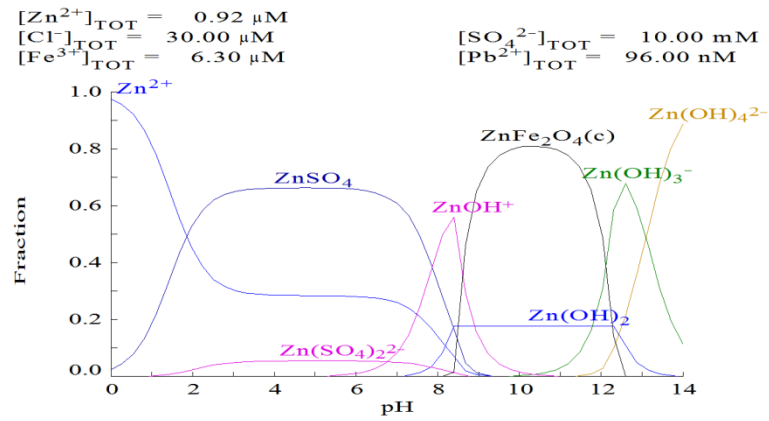


A dissociação da dolomita libera para o meio Ca^{2+} e Mg^{2+} , formando o íon CO_3^{2-} na solução. Isso ocorre instantaneamente quando a massa de dolomita é adicionada a solução extremamente ácida. Se considerarmos o íon carbonato como um sítio ativo, a incorporação dos metais pode ocorrer pela atração eletrostática entre as cargas opostas. A prevalência entre um metal e outro pode estar associada às características de cada metal (LIANG *et al.*, 2017). Quando o pH entra em equilíbrio, a taxa de remoção dos metais reduz consequentemente. Nesse momento, a dissociação já está praticamente cessada e a pequena fração de metais ainda removida pode estar relacionada à adsorção em sítios remanescentes (SALAMEH *et al.*, 2015). A presença de impurezas na dolomita como, por exemplo, compostos de silício, conforme observado pela análise EDS (Tabela 5.2), e ainda a formação de outros complexos durante o processo, também podem estar envolvidos na remoção dos metais. As Fig.5.10(a-b-c) apresentam o diagrama de especiação para uma solução contendo os três metais, Fe, Zn e Pb em meio ácido, em função do pH.

(a)



(b)



(c)

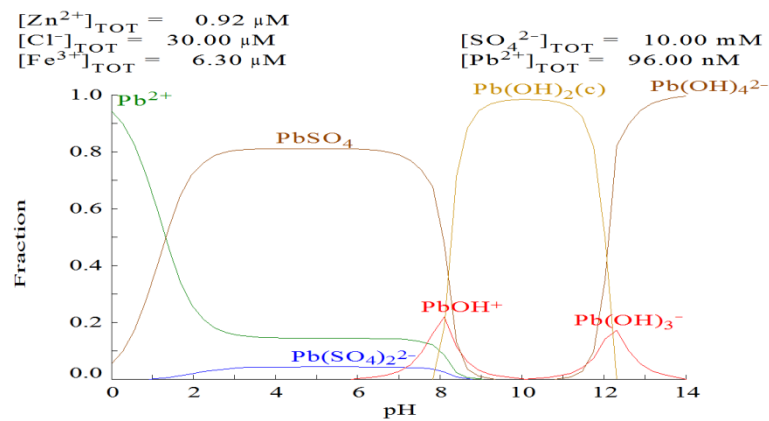


Figura 5.10. Diagramas de especiação para os íons (a) Fe, (b) Zn e (c) Pb na sua forma dissociada para o sistema multicomponente em meio ácido.

Ao observarmos o diagrama de especiação dos metais em meio ácido, é possível verificar a formação de complexos desses metais com outras espécies presentes no meio, como óxidos, hidróxidos, sulfatos e intermediários de Fe, Zn e Pb, as quais geralmente possuem baixa solubilidade e podem formar precipitados, mesmo em baixos valores de pH, como pode ser observado para as cinéticas de remoção de metais utilizando a dolomita, nas Fig 5.9(a-b). Na Fig. 5.10a, o diagrama de especiação de Fe^{3+} apresenta a formação de complexos e intermediários desse metal em valores de pH baixo. Esse comportamento também foi observado para o zinco na Fig. 5.10c, entretanto, para valores de pH maiores que 3, provavelmente devido à maior estabilidade química dessa espécie. Esse comportamento também foi observado para as cinéticas com dolomita, a qual apresentou para a Fig. 5.9b, curva que leva o pH final até 5, um degrau na concentração de zinco após o meio alcançar o pH 3, confirmando então a formação de complexos e intermediários com esse metal.

5.4.2. Cinéticas dos processos híbridos de remoção em sistema batelada

Nas Figuras 5.11 a 5.14 são apresentadas as curvas cinéticas de remoção dos metais Fe, Zn e Pb pelo processo híbrido entre dois materiais. Foram avaliados, para o processo de neutralização- precipitação do sistema por dolomita, duas possibilidades de pH final 3 e 5. A escolha foi feita baseando-se no valor de pH em que os materiais subsequentes, escama e resina, apresentarem melhores capacidades de remoção. Baseado na curva de neutralização, foram utilizadas apenas as quantidades de massa de dolomita suficiente para elevar ao pH requerido. Dessa forma, para cada um dos processos $\text{pH}_{\text{final}} = 3$ e $\text{pH}_{\text{final}} = 5$, foram realizadas cinéticas sequenciais utilizando a escama e a dolomita, para avaliar a sua capacidade de remoção, quando sujeitas a condição de um processo sequencial. Os sistemas híbridos de remoção podem ser observados no esquema da Fig. 5.11, para a configuração DL→ES e DL→RC no $\text{pH}_{\text{final}} = 3$ são apresentados nas Fig. 5.12 e Fig. 5.13 e para a configuração DL→ES e DL→RC no $\text{pH}_{\text{final}} = 5$, nas Fig. 5.14 e Fig. 5.15.

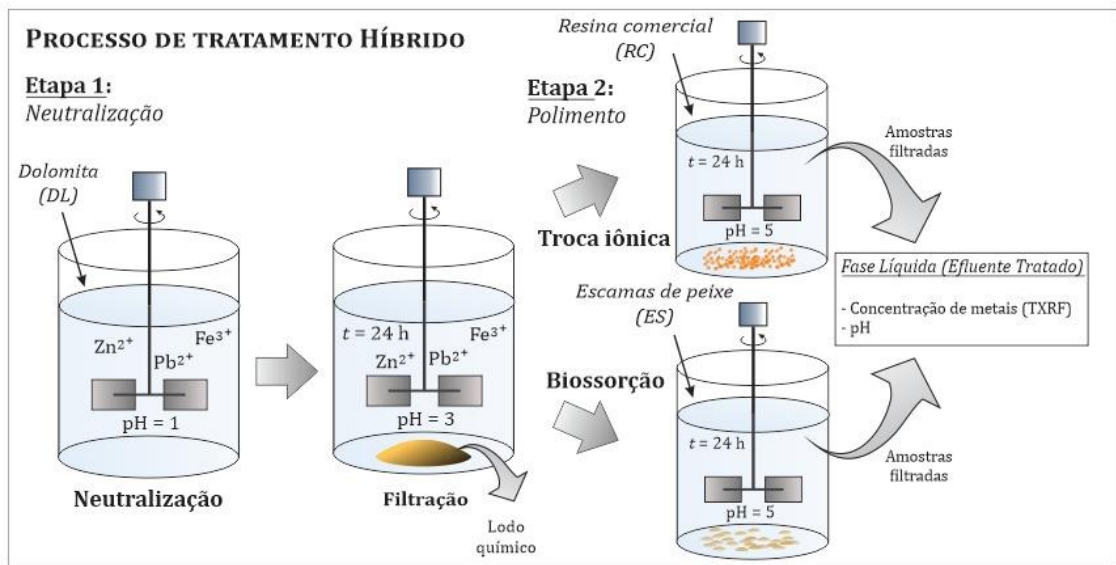


Figura 5.11. Esquema do processo híbrido de remoção de metais em sistema batelada.

Nas Figs. 5.12(a-d) são apresentados os dados cinéticos da remoção dos íons Fe, Zn e Pb para configuração híbrida DL → ES. Nestes ensaios foi utilizado a massa de DL de modo a atingir um pH final próximo a 3. Como discutido na seção anterior o emprego da DL promove além de uma parcial remoção dos metais pesados da fase líquida, uma elevação do pH do meio (pH final próximo a 3 devido a utilização de massa de DL necessária para atingir este valor). No entanto, após a cinética de remoção dos metais atingir o equilíbrio ainda são observadas concentrações dos metais acima do estipulado pela legislação para descarte em corpos receptores.

Assim, em seguida foi empregada a ES no efluente tratado pela DL, como mostra a Fig.5.12(a-d). As concentrações iniciais da solução metálica (C_0) foram de 153, 31 e 17 mg L⁻¹ para os íons Fe, Zn e Pb, respectivamente. De maneira geral foi observado um comportamento cinético de adsorção favorável, com uma remoção dos metais da fase líquida inicialmente rápida ($t = 0 - 15$ min), tendenciado ao equilíbrio em seguida pela redução da inclinação da curva cinética. Isso pode estar relacionado com a hidrólise ácida da fase orgânica da escama que ocorre desde o início da cinética, e por consequência lixivia parte dos fosfatos e carbonatos da estrutura inorgânica da escama, facilitando a retenção dos metais na superfície orgânica desse material (UZUNOLU *et al.*, 2015). A lixiviação dessas espécies pode ser observada pela análise de elementar da solução após o processo (Tabela 5.5), que apresentou alteração nas concentrações de fósforo. A alteração do pH da solução ao final do processo com a escama, também é um indicativo de liberação de espécies no meio, a qual atingiu um valor de pH final igual 8.

Os resultados de porcentagem de remoção obtidos para cada sistema aplicado foram de 63, 74 e 82% para íons Fe, Zn e Pb, respectivamente, indicando que a escama apresentou potencial para a remoção para dos três metais, corroborando sua melhor performance em um meio com pH = 3.

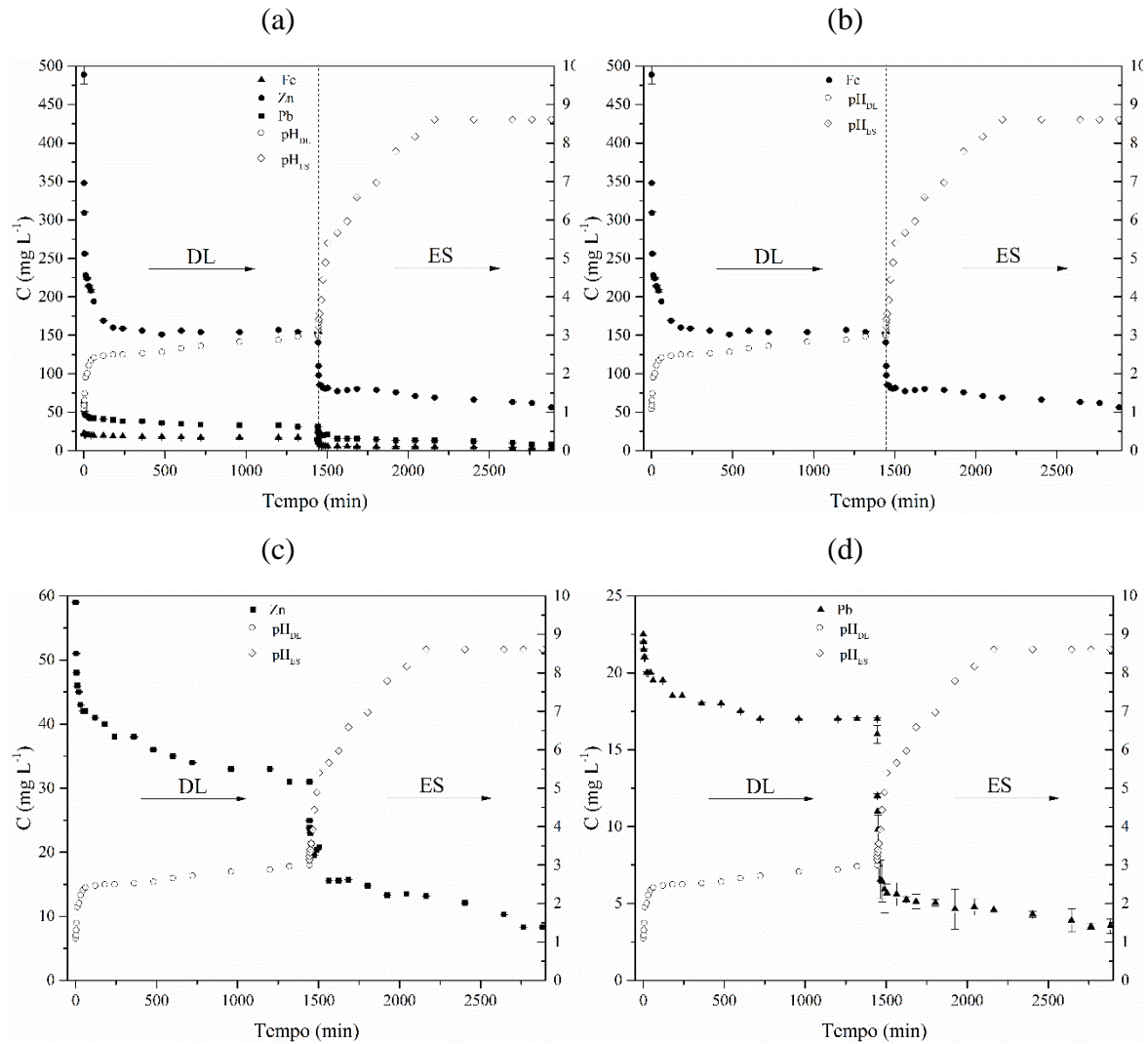


Figura 5.12. Cinéticas de remoção dos íons Fe, Zn e Pb para o híbrido DL+ES em $\text{pH}_{\text{final}}=3$.

Na Fig. 5.13(a-d). são apresentadas as curvas das cinéticas empregando a RC após o tratamento pela DL. Observa-se que, a resina apresentou uma cinética mais lenta quando comparada com a escama, levando mais tempo para se aproximar do equilíbrio ($t = 0 - 360$ min). Ao avaliarmos as porcentagens de remoção no final da cinética, obteve-se 82, 48 e 30% para os íons Fe, Zn e Pb, respectivamente, pode-se dizer que obtiveram-se valores inferiores aos obtidos pela escama nas mesmas condições

operacionais. Deve-se considerar que em um meio ácido, há uma grande quantidade de prótons (H^+) no meio que podem interferir, ou ainda competir com os metais a serem adsorvidos (KULKARNI *et al.*, 2017). Esse fato pode ter contribuído para a menor remoção pela resina principalmente dos íons Zn que apresenta a menor eletroafinidade e Pb que possui maior raio iônico.

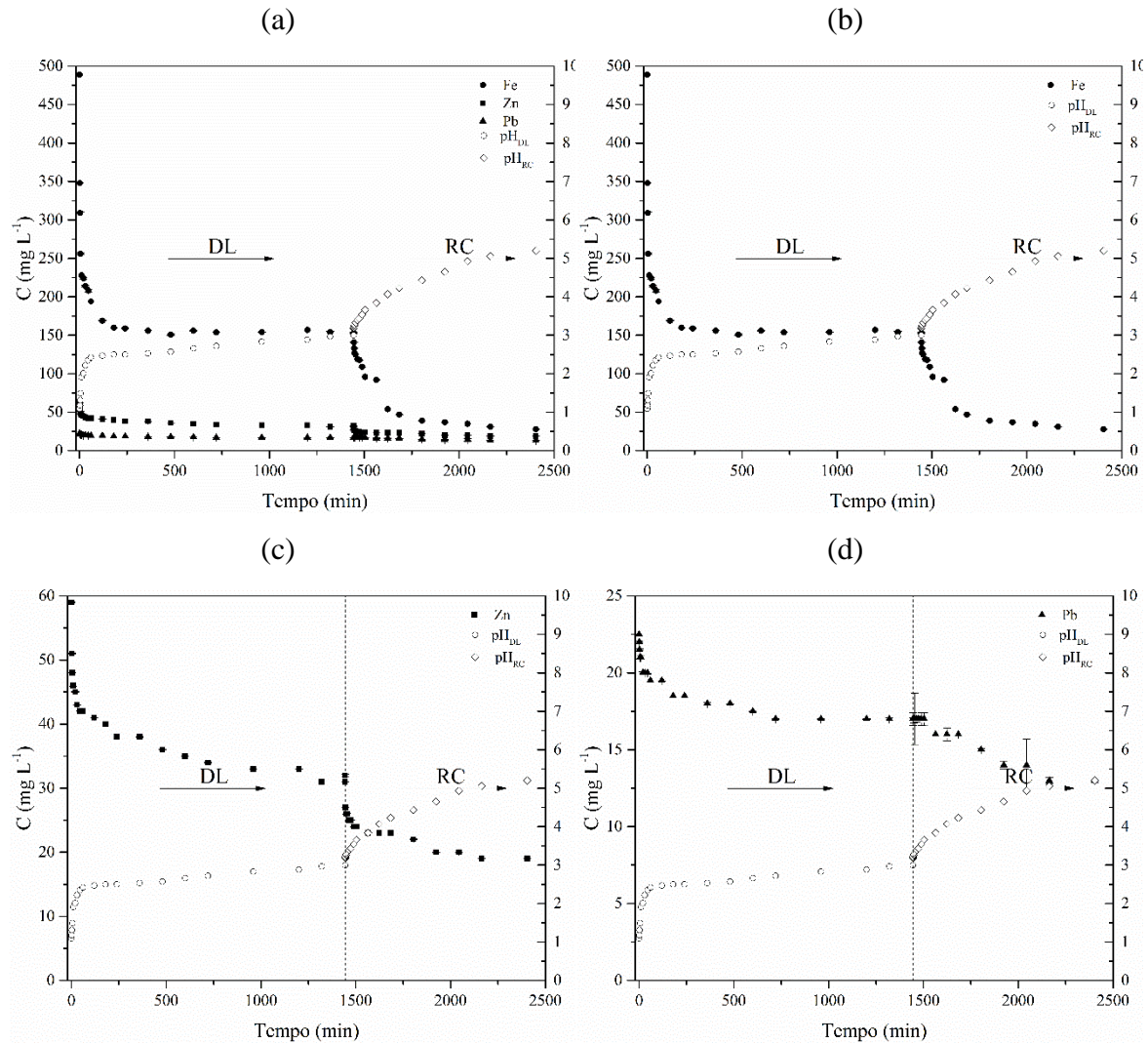


Figura 5.13. Cinéticas de remoção de Fe, Zn e Pb para o híbrido DL+RC em $pH_{final}=3$.

As Fig. 5.14(a-d) e Fig. 5.15(a-d) apresentam as curvas das cinéticas de remoção sequencial, utilizando para esses ensaios uma massa de DL para atingir um pH final próximo a 5. As concentrações iniciais da solução (C_0) foram de 113, 32 e 1 mg L⁻¹ para os íons Fe, Zn e Pb, respectivamente. Os dados cinéticos da remoção de Fe, Zn e Pb para o híbrido DL → ES são apresentados nas Figs. 5.14(a-d). O comportamento da cinética de adsorção mostrou-se similar ao ensaio em pH = 3, porém a remoção dos

metais da fase líquida foi menor do que para o pH mais ácido, chegando próximo ao equilíbrio já no início da cinética. Nessa situação, a escama não sofre hidrólise ácida ou lixiviação por efeito do ácido. Dessa forma, a fração inorgânica está presente na superfície da fase orgânica (colágeno), dificultando a interação dos metais com os sítios ativos da superfície absorvedora da escama. Isso justifica a baixa porcentagem de remoção, exceto para o Pb, nesse processo que foi de 54, 47 e 100% para Fe, Zn e Pb, respectivamente.

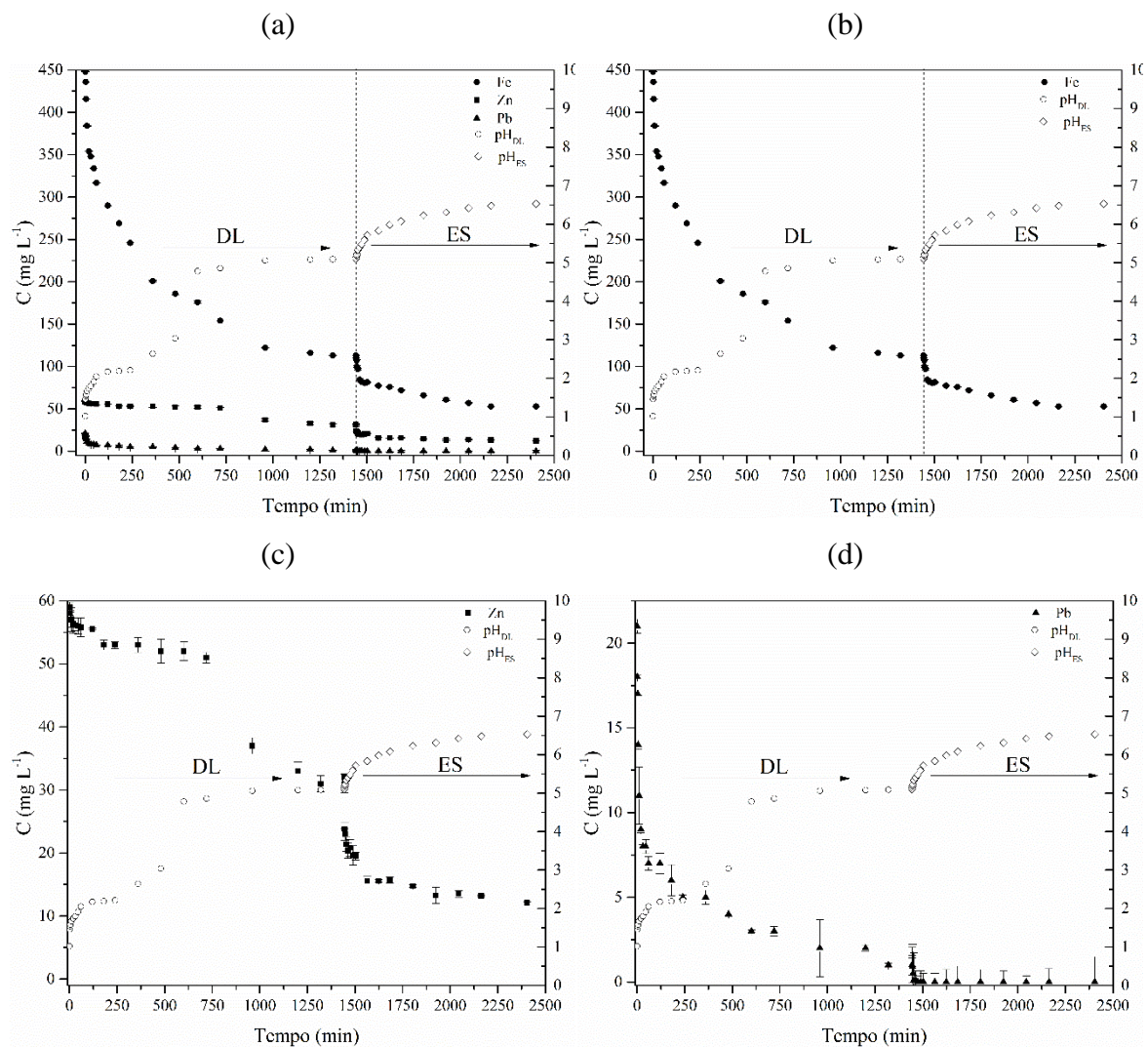


Figura 5.14. Cinéticas de remoção de Fe, Zn e Pb para o híbrido DL+ES em $\text{pH}_{\text{final}}=5$.

Na Fig. 5.15 (a-d) são apresentadas as curvas das cinéticas empregando a RC, na qual foi observado um comportamento próximo a uma cinética de adsorção favorável, com uma grande fração de remoção dos metais da fase líquida inicialmente rápida ($t = 0 - 15$ min), atingindo o equilíbrio logo na sequência. Ao avaliarmos as porcentagens de

remoção no final da cinética 98, 50 e 100% para Fe, Zn e Pb, respectivamente, pode-se dizer que o desempenho da resina em valores de pH menos ácidos foi melhor. Isso corrobora com os testes realizados para avaliar o melhor pH, os quais indicaram a maior remoção de metais pela resina nesse valor de pH (ELABD *et al.*, 2014). Nesse meio, levemente ácido, a resina sofre menor ação do ácido, mantendo seus sítios, ou ainda grupos funcionais, disponíveis para que a troca iônica ocorra efetivamente com os metais em solução (KULKARNI *et al.*, 2017).

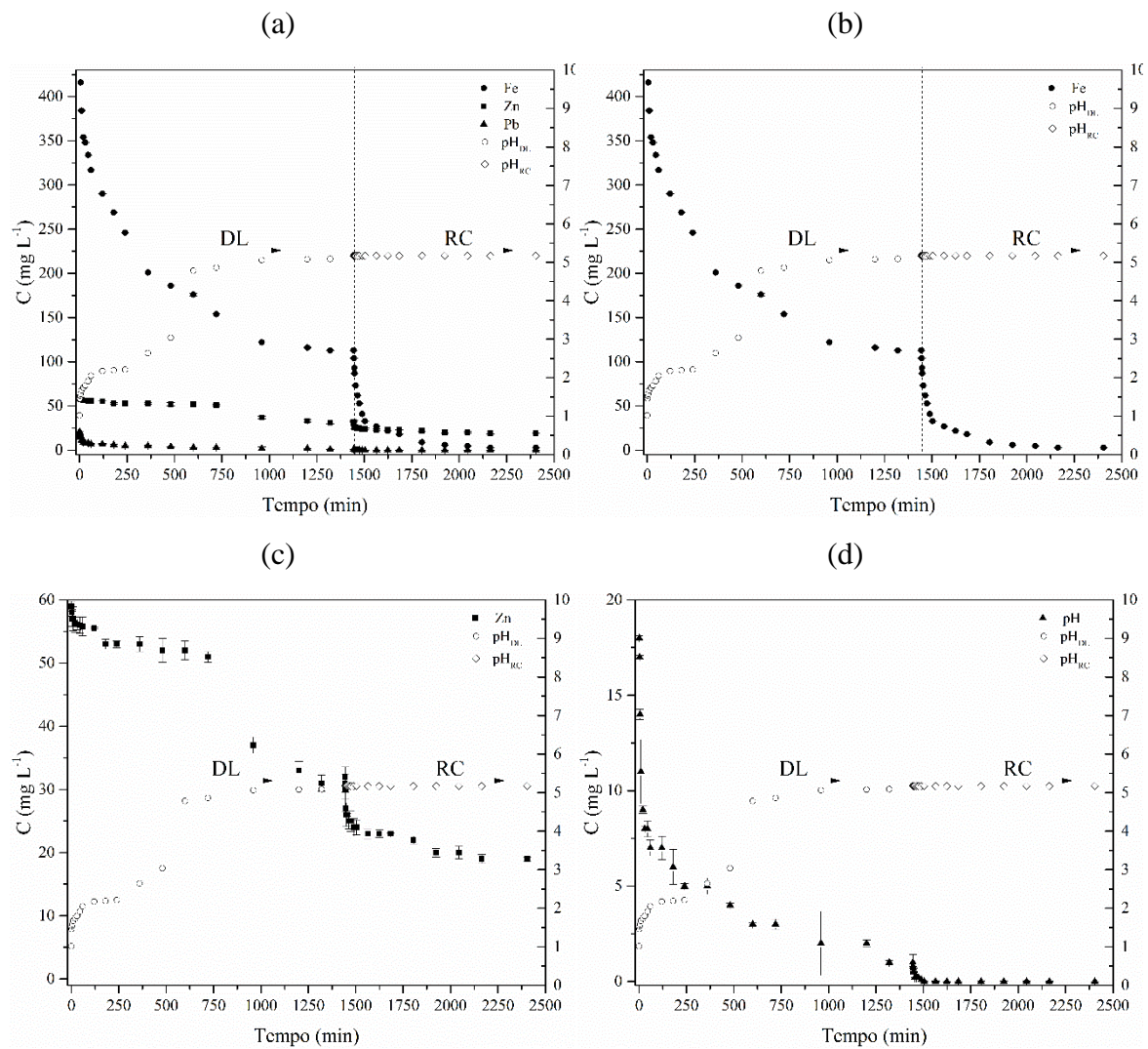


Figura 5.15. Cinéticas de remoção de Fe, Zn e Pb para o híbrido DL+RC em $\text{pH}_{\text{final}}=5$.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores das porcentagens de remoção finais (próximas ao equilíbrio) para cada um dos processos avaliados, bem como a massa de lama gerada e o pH final. É possível observar que para ambas as condições de pH final (3 e 5), a resina apresentou maior remoção de metais, quando comparada com a escama,

sendo essa diferença mais expressiva no $\text{pH}_{\text{final}}=5$. Como a resina é menos influenciada pela ação do ácido durante o decorrer da cinética, seus sítios ficam disponíveis para promover a troca-iônica de forma que a remoção ocorre mais acentuadamente. Esses resultados que demonstraram sua eficiente capacidade de remoção, demonstram que o processo combinado de neutralização-remoção foi eficaz na remoção dos metais, confirmando o potencial do processo híbrido. A tabela 5.5 apresenta os parâmetros obtidos ao final de todas as cinéticas avaliadas, considerando o processo híbrido como um todo.

Tabela 5.5. Parâmetros obtidos ao final das cinéticas de remoção dos metais pelos processos híbridos.

Parâmetros	Cinética $\text{pH}_{\text{final}} 3$		Cinética $\text{pH}_{\text{final}} 5$	
	Híbrido ES	Híbrido RC	Híbrido ES	Híbrido RC
$\%R_{\text{Fe}}$	88	95	88	99
$\%R_{\text{Zn}}$	88	77	81	73
$\%R_{\text{Pb}}$	89	48	100	100
$\%R_{\text{TM}}$	88	91	88	97
$\%m_{\text{final}}$	48	47	42	41
pH_{final}	8	5	6,5	5

A quantidade de massa gerada ao final dos processos que utilizam dolomita até o $\text{pH} = 5$ foi menor do que nos processos que a usam até o $\text{pH} 3$. Apesar da pequena diferença de massa para que essa mudança ocorra, a segunda etapa sendo executada em pH mais ácido pode afetar a estrutura dos materiais aplicados. Além disso, ao final do processo, as cinéticas em $\text{pH}_{\text{final}}=5$ geraram menor porcentagem de massa, sendo uma característica importante no que diz respeito à minimização de quantidade de lama ao final de processos aplicados. No que diz respeito ao pH ao final de cada híbrido, todos os processos atingiram valores dentro da faixa exigida pela legislação entre 5-9. Entretanto, o emprego de materiais que disponibilizem para o meio outras espécies durante o processo, como a escama que libera grandes quantidades de fósforo, não seria uma alternativa viável.

Considerando que a resina catiônica é um material amplamente utilizado em processos de troca-iônica para remoção de metais e, nesse estudo de caso, sua alta capacidade de remoção dos metais em $\text{pH}_{\text{final}}=5$, a aplicação em sistema leito fixo se torna alternativa viável, considerando a possibilidade de determinar sua capacidade de

regeneração em novos ciclos. Sendo assim, a composição de um processo iniciado por um processo em batelada agitado pela adição de dolomita, exercendo o papel de reduzir a carga de metais mas principalmente elevar o pH de uma solução em pH extremamente ácido até o pH = 5, seguido pela aplicação da resina de troca iônica em leito fixo foi avaliada.

5.5. Processo híbrido de neutralização-remoção em sistema leito fixo

Baseado nos resultados relacionados à estabilidade física, química e morfológica dos materiais “adsorventes” avaliados (seção 5.2) e no estudo cinético em sistema fechado e batelada (seções 5.3 e 5.4) foi definido o seguinte processo de tratamento para o efluente líquido da indústria de baterias automotivas: Emprego da DL em sistema fechado e batelada (reator tipo tanque agitado) até o pH do meio atingir um valor próximo a 5. Filtração da suspensão e emprego de uma coluna empacotada com a RC para tratamento do filtrado. A filtração não foi objeto de estudo deste trabalho. Para tal operação foi utilizado uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm . A avaliação do processo global de tratamento foi realizada utilizando uma solução metálica preparada com base nas concentrações dos metais Pb, Zn e Fe e no valor de pH observados no efluente real. A solução foi pré-neutralizada pela DL conforme descrito na seção 5.4.2 (Fig. 5.9b) e, se apresentou ao final da cinética com 113, 32 e 1 mg L^{-1} para Fe, Zn e Pb, respectivamente, em pH = 5.

Na Figura 5.16 são apresentadas as curvas de rupturas experimentais para os metais pesados em estudo (Fe, Zn, Pb). Em uma condição ideal, uma curva de ruptura apresenta-se como uma função degrau, isto é, há um salto instantâneo da concentração das espécies na saída da coluna de zero para a concentração de alimentação, no momento em que a capacidade do leito é alcançada (AKSU & GÖNEN, 2006). Por outro lado, em condições reais (sem fluxo empistonado e com resistências à transferência de massa não negligenciáveis) o perfil de uma curva de ruptura apresenta-se como uma função sigmoidal.

Observando as curvas apresentadas nas Figuras 5.16(a-d) verifica-se que tal perfil sigmoidal pode ser observado apenas para o Pb (Figura 5.16d), ao passo que para o Fe observou-se uma região com concentrações aproximadamente constantes desde o início da operação até, aproximadamente, 40 min. Além disso, para o Zn verifica-se um aumento gradativo da concentração desde o início da operação até a saturação do leito.

Considerando o ponto de ruptura (i.e. situação em que a concentração de saída do leito atinge determinado valor limítrofe), o qual neste trabalho foi definido com base na legislação para cada um dos metais (Resolução 357/2005 - CONAMA), sendo elas $C_{Fe} < 15 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Zn} < 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $C_{Pb} < 0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Desta forma, observa-se que os tempos de ruptura da coluna para os metais Fe, Zn e Pb foram 0, 4 e 40 min, respectivamente, conforme Figura 5.16.

Estes resultados indicam que as condições operacionais utilizadas no leito, em termos de vazão volumétrica ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$) e altura do leito ($H_T = 2 \text{ cm}$), as quais foram definidas arbitrariamente, não foram adequadas para o pleno funcionamento do mesmo, tornando-se este subdimensionado para suportar toda carga de metais provenientes da alimentação. Este comportamento pode ser observado principalmente devido a concentração de Fe na saída da coluna atingir valores maiores que o especificado pela legislação em $t \approx 0$. Tal comportamento atípico da curva de ruptura do Fe pode estar associado à formação de caminhos preferenciais dentro do leito.

A hipótese de baixa afinidade do Fe pela RC ou, ainda, o baixo tempo de residência podem ser menos consideradas, uma vez que, no intervalo de tempo de 0 a 40 min observou-se uma concentração adimensional na saída do leito aproximadamente constante ($C/C_0 = 0,2$) indicando a retenção de Fe pela resina. Posteriormente, a concentração na saída da coluna aumentou subitamente, sendo a transferência de massa mantida até aproximadamente 60 min, tempo em que foi observada a saturação do leito.

Desta forma, é possível que no início da operação haviam caminhos preferenciais os quais possibilitaram a saída do Fe, metal o qual apresentava-se em maior concentração, na saída da coluna. Posteriormente, no decorrer do processo o leito pode ter se acomodado de forma a minimizar a existência destes caminhos preferenciais até uma operação mais efetiva da coluna.

Além disso, no que se refere ao tempo de ruptura reduzido observado para o Zn, é possível que tal comportamento esteja associado à sua menor afinidade em comparação aos demais metais, de forma que no sistema multicomponente, a remoção deste metal tenha sido prejudicada pelas demais espécies em solução.

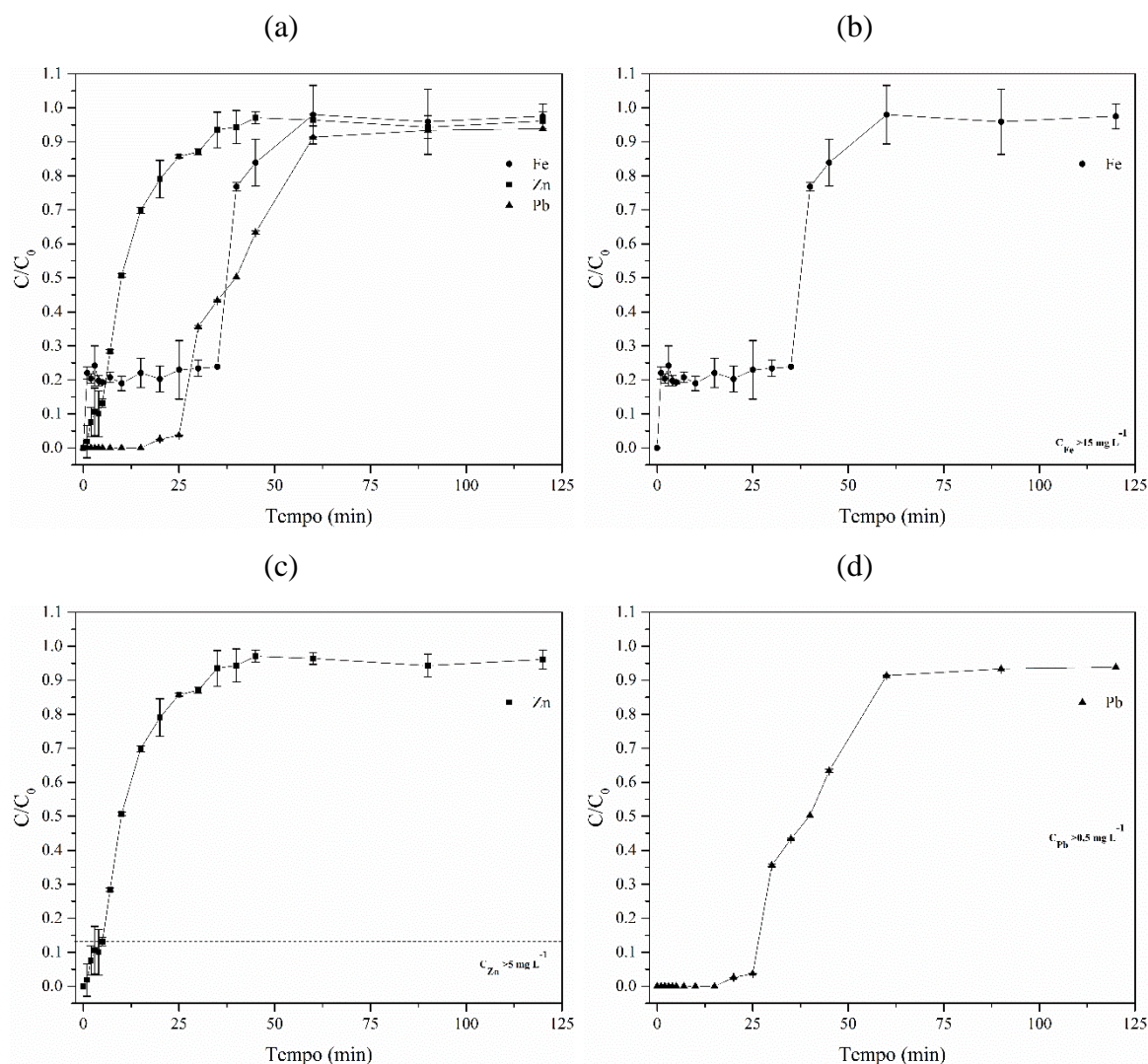


Figura 5.16. Curvas de ruptura de Fe, Zn e Pb pela resina catiônica.

(Condições experimentais: $C_{Fe,0} = 113 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Zn,0} = 32 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Pb,0} = 0,9 \text{ mg L}^{-1}$;
 $m_{ads} = 0,5 \text{ g}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $H_T = 2 \text{ cm}$; e $\text{pH} = 5$).

A partir de um balanço de massa na coluna (Eq. 4.3 – seção 4.3.2) para cada componente (Fe, Zn, Pb) foi determinado a quantidade de cada metal retido na RC. Inicialmente, estes valores foram calculados em base mássica (mg g^{-1}) e em seguida convertidos para base molar (mEq g^{-1}) considerando cargas de cada espécie metálica (i.e. $z_{Fe} = +3$, $z_{Zn} = +2$ e $z_{Pb} = +2$). Estas cargas foram definidas com base nos diagramas de especiação apresentados na seção 5.4.1. Desta forma, as capacidades de troca catiônica de Fe, Zn e Pb na resina foram $1,68$, $0,14$ e $3,0 \times 10^{-3} \text{ mEq g}^{-1}$, respectivamente. Considerando todos os metais, a capacidade total de troca catiônica da resina foi de $1,81 \text{ mEq g}^{-1}$. Este valor encontra-se abaixo da capacidade teórica da resina, conforme especificação do fabricante (5 mEq g^{-1}) (DOW CHEMICAL), ou seja, apenas 36% do

leito foi utilizado para remoção dos metais da solução. Neste sentido, a não completa saturação do leito pode estar relacionada às condições de vazão volumétrica e altura de leito utilizadas.

Condições operacionais como vazão volumétrica e altura do leito influenciam diretamente no tempo de residência das espécies no leito. No geral, o tempo de residência de um soluto no leito aumenta para maiores alturas de leito e menores vazões volumétricas. No entanto, apesar da sua importância, o tempo de residência não é o único fator a ser considerado em uma operação em leito fixo. Apesar de a altura do leito proporcionar maiores tempos de residência, valores relativamente elevados podem levar à valores perda de carga excessivas podendo inviabilizar a operação do leito. Neste sentido, a resistência mecânica do material adsorvente é um fator muito importante para evitar a compactação do leito. Além disso, a cinética de transferência de massa entre as fases líquida e sólida também pode ser afetada por tais condições operacionais. A vazão volumétrica, por exemplo, exerce influência sobre a espessura da camada limite de forma que baixas vazões causam o aumento da resistência de transferência de massa externa.

Desta forma, o aumento do tempo de residência, bem como a minimização das resistências à transferência de massa, por meio da manipulação destas condições operacionais (altura do leito e vazão volumétrica) poderia contribuir para uma melhor eficiência da coluna e conseqüente aumento da capacidade de remoção dos metais.

Conforme observado na Figura 5.15 há uma diferença quantitativa entre as curvas de ruptura de cada metal, o que indica que os mesmos foram removidos pela resina de forma seletiva.

Nesse sentido, uma forma de quantificar a afinidade ou seletividade de cada metal com a resina é a partir da constante de equilíbrio. Com base nos princípios termodinâmicos, a espontaneidade de um processo é dada pela minimização da Energia Livre de Gibbs (ΔG), segundo a Eq. (5.3).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_a) \quad (5.3)$$

Em que, K_a corresponde à constante de equilíbrio termodinâmico (-), T a temperatura absoluta do sistema (K) e R ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) é a constante universal dos gases.

Considerando um processo superficial envolvendo a transferência de massa de uma espécie em solução para a superfície de um material, especificamente, em um sítio ativo disponível, conforme a Eq. (5.4).



Em que, Me^+ representa o adsorbato (cátion metálico em solução), S um sítio ativo livre e SMe um sítio ativo ocupado. Desta maneira, considerando-se o mecanismo representado pela Eq. (5.4), e definindo a constante termodinâmica de equilíbrio (K_a), temos a Eq. (5.5).

$$K_a = \frac{a_{SMe}}{a_S a_{Me}} \quad (5.5)$$

Em que, a_{SMe} , a_S e a_{Me} , são as atividades dos sítios ocupados, dos sítios disponíveis e do adsorbato em solução, respectivamente.

No entanto, a atividade de uma substância está relacionada pela sua concentração molar (C_e) e seu coeficiente de atividade (γ_e) dado pela Eq. (5.6).

$$a_e = \gamma_e \frac{C_e}{C_s^\circ} \quad (5.6)$$

Em que, γ_e o coeficiente de atividade no equilíbrio da adsorção, C_s° a concentração molar de uma solução padrão referencial (1 mol L^{-1}). Desta forma, considerando-se o padrão referencial, obtêm-se a Eq. (5.7).

$$a_e = \gamma_e C_e \cdot [1 \text{ L mol}^{-1}] \quad (5.7)$$

Por sua vez, o coeficiente de atividade depende da força iônica (I_e) do soluto no equilíbrio, da carga característica do soluto (z) e de uma constante (A) dependente da natureza do solvente e da temperatura do sistema (LIU, 2009), relação dada pela lei de Debye-Hückel (Eq. 5.8).

$$\log \gamma_e = -Az^2 I_e^{1/2} \quad (5.8)$$

Neste sentido, verifica-se que a constante de equilíbrio termodinâmico (K_a) depende, além da concentração da espécie, do coeficiente de atividade (i.e. força iônica e carga do soluto). Em outras palavras, a condição de equilíbrio depende das forças de interação (atração e repulsão eletrostáticas), as quais não podem ser negligenciadas no caso de processos de troca iônica envolvendo a remoção de cátions.

Segundo Liu (2009), é possível dividir os adsorbatos em duas classes:

- (i) Adsorbatos neutros ou fracamente carregados (e.g. moléculas orgânicas – como, por exemplo, corantes – as quais dependendo do pH do meio podem apresentar carga residual aproximadamente nula). Em tais situações, o coeficiente de atividade aproxima-se à unidade ($\gamma_e \approx 1$), de forma que a constante de equilíbrio termodinâmico depende apenas da concentração do soluto, desta forma, esta pode ser simplificada à constante de distribuição ($K_a = K_d$);
- (ii) Adsorbatos carregados (e.g. íons multivalentes – como, por exemplo, metais pesados), nestes sistemas as interações eletrostáticas são expressivas e o coeficiente de atividade é diferente da unidade e não negligenciável. Desta forma, apenas para soluções extremamente diluídas as interações seriam pouco efetivas, de forma que a força iônica do meio se tornaria desprezível e, conseqüentemente, o coeficiente de atividade se aproximaria do valor unitário.

Neste sentido, considerando-se a hipótese de diluição infinita (i.e. quando a concentração do soluto em solução tende à zero), a Lei de Henry é aplicável (MONTE BLANCO *et al.*, 2017b), conforme a Eq. (5.9).

$$K_e \approx K_H = \lim_{C_e \rightarrow 0} \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad (5.9)$$

Desta forma, para soluções extremamente diluídas, a constante de equilíbrio termodinâmico pode ser aproximada pela constante de Henry (ou constante de partição), a qual relaciona as concentrações molares do soluto no equilíbrio nas fases sólida (q_e) e líquida (C_e). (Obs: Deve-se ressaltar, que esta é uma aproximação da constante de

equilíbrio como anteriormente discutido, sendo sua validade associada à maior diluição do sistema).

Ao se considerar a remoção de metais pesados em leito fixo a concentração de equilíbrio corresponde à concentração na fase fluida da alimentação (C_0). Desta forma, para quantificar a afinidade (ou seletividade) das espécies metálicas independentemente da sua concentração, empregou-se o conceito da constante de equilíbrio assumindo diluição infinita (constante de distribuição). Para tornar a constante de equilíbrio adimensional, multiplicou-se pela razão entre a massa da resina e o volume da solução (SCHUBERT, 1949), conforme a Eq. (5.10).

$$K_e = \frac{q_e}{C_0} \times \left[\frac{m}{V} \right] \quad (5.10)$$

Desta maneira, considerando as concentrações de alimentação para as espécies metálicas ($C_{0,Fe} = 113,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{0,Zn} = 32,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $C_{0,Pb} = 0,9 \text{ mg L}^{-1}$) calculou-se as constantes de afinidade, respectivamente, $K_{d,Fe} = 0,58$; $K_{d,Zn} = 0,30$; e $K_{d,Pb} = 0,72$ para o Fe, Zn e Pb. Estes resultados indicam a seguinte ordem de afinidade da RC pelos elementos em estudo: $Pb > Fe > Zn$.

A afinidade de um íon com um grupo funcional é influenciada por propriedades físico-químicas dos íons (valência, raio iônico, raio de hidratação, eletronegatividade, etc), bem como pela composição da solução de alimentação.

De acordo com (Schubert, 1949), a afinidade de um cátion por um trocador catiônico aumenta com a sua valência (i.e. monovalente < divalente < trivalente). No entanto, para cátions de mesma valência a afinidade é inversamente proporcional ao raio de hidratação do cátion. A dependência inversamente proporcional da afinidade com o raio de hidratação também é relatada por outros autores (Laus and Fávere, 2011) e (Arshadi et al., 2014), no entanto, os autores mencionam que outros fatores podem exercer influência sobre a afinidade como, por exemplo, a eletronegatividade, a qual é diretamente proporcional à afinidade.

Considerando os cátions avaliados neste estudo, os raios de hidratação (r_H) para as espécies metálicas são, respectivamente, $r_{H,Fe^{3+}} = 4.57 \text{ \AA}$, $r_{H,Zn^{2+}} = 4.30 \text{ \AA}$ e $r_{H,Pb^{2+}} = 4.01 \text{ \AA}$ (Nightingale, 1959).

Neste sentido, os resultados estão de acordo tendo em vista o menor raio de hidratação do Pb^{2+} (4.01 Å) em comparação ao Zn^{2+} (4.30 Å), sendo esta propriedade inversamente proporcional à afinidade. Tal comportamento pode estar associado à maior mobilidade do metal, bem como o acesso à sítios menos acessíveis estericamente ao cátion de maior raio de hidratação.

O ferro, no entanto, apresentou maior afinidade em relação ao zinco mesmo possuindo um maior raio de hidratação (4.57 Å). No entanto, deve-se ressaltar este era um cátion trivalente (Fe^{3+}), desta forma, a maior afinidade observada para o ferro em relação ao zinco provavelmente se deve à sua maior carga.

Além disso, segundo a teoria de ácidos e bases fortes e fracos (*hard and soft acids and bases* - HSAB) definida por Pearson, ácidos fortes são considerados átomos aceptores com cargas positivas elevadas, pequeno tamanho, baixa polarizabilidade e possuem elétrons das camadas mais externas dificilmente excitáveis. Ácidos fracos, por sua vez, são átomos aceptores com cargas positivas moderadas, grande tamanho, alta polarizabilidade e possuem elétrons mais externos facilmente excitáveis (Laurence and Gal, 2009). Neste sentido, o Fe^{3+} é considerado um ácido forte ao passo que o Zn^{2+} um ácido moderado, portanto, espera-se que a afinidade do ferro seja superior à do zinco (Laurence & Gal, 2009).

Finalmente, considerando-se a eletronegatividade de tais espécies, baseado na escala de Pauling (1932), verifica-se que Pb (1.87) > Fe (1.83) > Zn (1.65). Desta forma, a relação de eletronegatividade destas espécies encontram-se de acordo com as afinidades observadas nos ensaios experimentais de remoção de metais pesados em leito fixo pela resina catiônica.

Resinas de troca iônica comerciais, normalmente, possuem um custo elevado. A resina utilizada neste estudo possui um custo de R\$ 502,00 por quilograma de material (SIGMA-ALDRICH, 2018). Neste sentido, um ciclo de adsorção-dessorção¹ foi realizado de modo a avaliar a possibilidade de reuso da resina. Na Figura 5.17 são apresentados os perfis cinéticos da dessorção dos metais empregando como eluente uma solução aquosa de ácido clorídrico (0,1 mol L⁻¹). Observa-se para os metais Zn e Pb um

¹ Nota: O termo ciclo de “adsorção-dessorção”, neste trabalho, não envolve apenas um processo de adsorção, dadas as características do sistema, outros fenômenos podem estar envolvidos em um processo mais complexo (e.g. troca iônica, complexação, microprecipitação).

perfil típico de uma curva de dessorção (Figs. 5.17c-d), isto é, um aumento abrupto atingindo um pico de concentração e o posterior decréscimo até atingir o equilíbrio. Por outro, a curva cinética da dessorção do íon Fe (Fig.5.17a) apresenta um comportamento atípico. Neste caso, dois pontos de máxima concentração foram observados, um primeiro pico mais intenso em 2 min seguido por outro pico em 7 min de operação. Para os demais metais, portanto, apenas um pico foi observado sendo estes observados, respectivamente, com 1 min e 5 min para o Zn e o Pb.

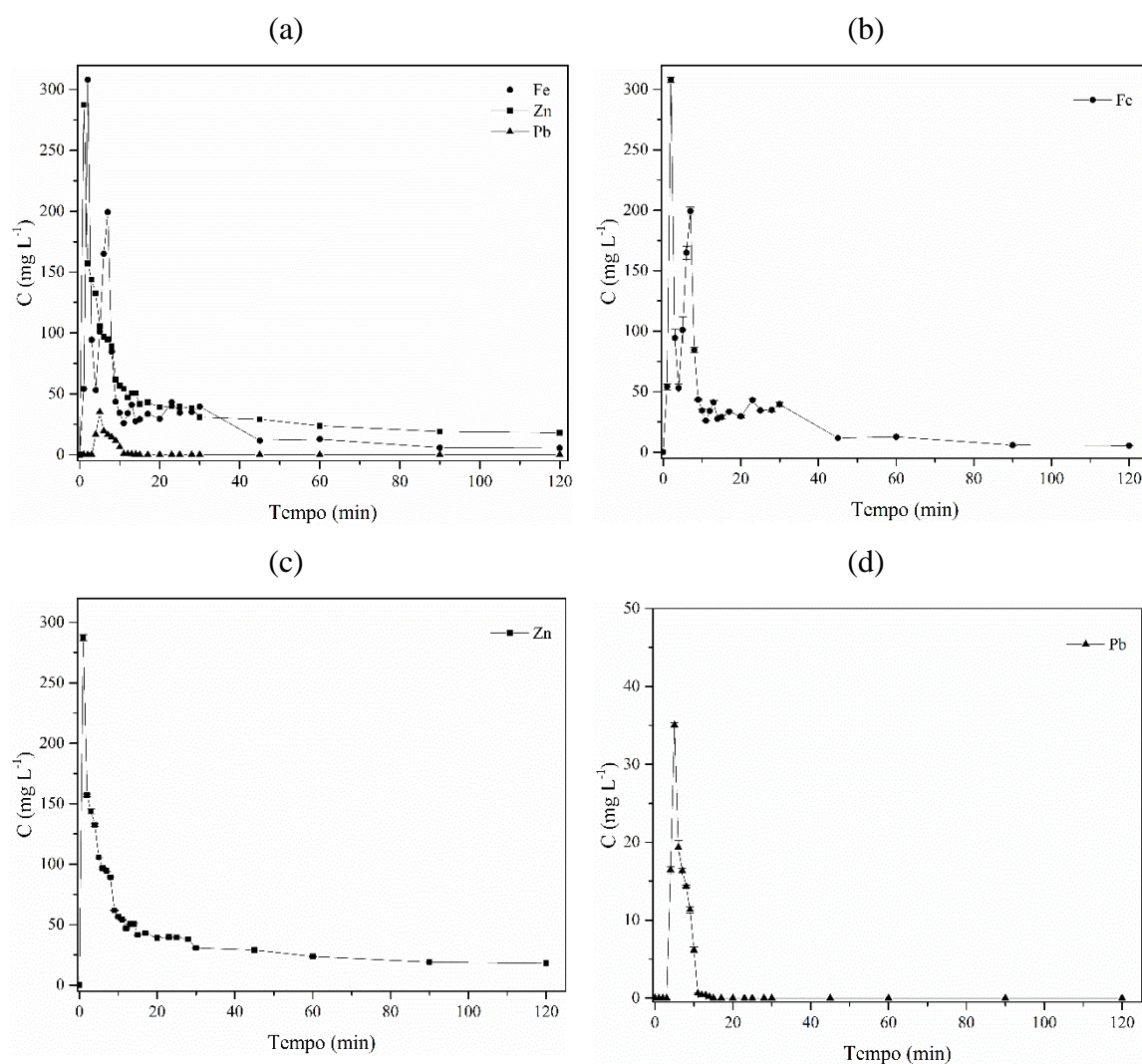


Figura 5.17. Curvas de dessorção para Fe, Zn e Pb pela resina catiônica (Condições experimentais: $C_{HCl} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 0,1 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,5 \text{ g}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $H_T = 2 \text{ cm}$).

A ocorrência de dois picos de dessorção observados para o íon Fe pode estar associada à diferentes mecanismos de retenção do metal sobre a superfície da resina.

Desta forma, acredita-se que além do mecanismo de troca iônica a microprecipitação dos íons Fe^{3+} possam ocorrer concomitantemente.

A retenção de metais em processos sortivos pode ser atribuída à vários mecanismos simultâneo de acordo com as condições operacionais como, por exemplo, troca iônica, complexação, atrações eletrostáticas e microprecipitação (FOMINA & GADD, 2014; GADD *et al.*, 2009; MICHALAK *et al.*, 2013). A microprecipitação é um fenômeno que consiste na deposição de um material sobre uma superfície não necessariamente envolvendo uma ligação entre o soluto e a superfície, caracterizando-se como uma retenção física de metais precipitados na matriz polimérica da resina.

Segundo Michalak *et al.*, 2013, o pH é um dos fatores preponderantes sobre os mecanismos envolvidos no processo, pois este influencia não apenas a dissociação dos sítios ativos, o comportamento químico dos íons metálicos em solução, hidrólise, complexação (por ligantes orgânicos e/ou inorgânicos), precipitação, mas também exerce significativa influência sobre a especiação dos íons em solução. Portanto, o pH afeta consequentemente a afinidade dos íons metálicos.

Observando-se os diagramas de especiação (Fig. 5.10), verifica-se que o íon Fe, dentre as espécies estudadas, é o mais suscetível à formação de complexos, mesmo em valores de pH mais ácidos. Observa-se na Fig. 5.10a, que o íon Fe pode formar complexos a partir de valores de pH próximos à 2, indicando que no pH empregado nos ensaios em leito fixo (pH = 5) fenômenos de complexação e precipitação podem ocorrer simultaneamente à troca iônica. Com base nos experimentos de dessorção, bem como pelos diagramas de especiação, verifica-se que este comportamento não ocorre para o zinco e o chumbo.

Desta forma, o comportamento de dessorção atípico observado para o íon Fe, o qual apresenta dois picos de dessorção corrobora para a existência de múltiplos mecanismos responsáveis pelo processo de retenção do íon Fe. Tendo em vista, que pelo fato de as espécies de íons Fe estarem retidas por diferentes mecanismos sobre a superfície da resina, estas encontram-se ligadas sob diferentes intensidades.

A curva de dessorção de zinco mostra que o eluente foi eficiente para dessorver a espécie retida na resina pelo processo de remoção em $Pd_{Zn} = 72\%$. Tanto a alta porcentagem de dessorção, quanto a liberação desta espécie desde o início do processo (1 min – Fig. 5.17c), são indicativos da menor afinidade do zinco pela resina, conforme observado nas cinéticas anteriores (Fig. 5.12 e Fig. 5.14), sendo sua transferência para a fase líquida (eluente) facilitada (SILVA & BRUNNER, 2006).

No que se refere ao chumbo (Fig. 5.17d), verifica-se que a dessorção iniciou apenas por volta de 5 min, ou seja, sua saída é mais lenta em comparação aos demais metais retidos na resina, porém o eluente foi capaz de dessorver apenas $Pd_{Pb} = 30\%$ desse metal. Esse perfil apresentado pelo chumbo indica que essa espécie apresenta maior afinidade com os sítios da resina do que os outros metais.

De maneira geral, comparando-se as porcentagens de dessorção, verificou-se valores de $Pd_{Fe} = 71\%$, $Pd_{Zn} = 72\%$ e $Pd_{Pb} = 30\%$. Observa-se que nenhuma das espécies metálicas foram removidas pelo processo de dessorção completamente, no entanto, os teores de dessorção para o íon Fe e o Zn podem ser considerados expressivos, indicando um potencial de reutilização da RC em processos cíclicos de adsorção-dessorção.

Além disso, avaliando o processo de dessorção do ferro, zinco e chumbo, foi possível concluir que há uma diferença de afinidades entre os metais e a resina. A afinidade dos metais pela resina pode ser listada na seguinte ordem: $Pb > Fe > Zn$. Desta forma, comparando-se estes resultados com os coeficientes de afinidade determinados pela constante de distribuição verifica-se que a menor porcentagem de dessorção do Pb está de acordo com a maior afinidade, indicando que o mesmo possui uma interação mais forte com a RC. Sequencialmente, o íon Fe possui maior afinidade que o Zn, confirmando os teores de dessorção observado para tais metais. Além disso, a ordem de afinidade, também pode ser associada aos tempos de picos de dessorção observados (Fig. 5.17) para cada uma das espécies metálicas, os quais seguiram uma ordem inversa ($t_{d,Pb} = 5$ min, $t_{d,Fe} = 2$ min, $t_{d,Zn} = 1$ min). Desta forma, tendo em vista que a espécie mais facilmente removida possui menor afinidade com a RC, ambos resultados suportam a ordem de afinidade ($Pb > Fe > Zn$).

Conforme discutido anteriormente, alguns fatores podem explicar esse fenômeno, como diferença de concentração, raio de hidratação, valência, eletroafinidade, entre outros. O ferro possui carga +3, maior que zinco e chumbo, que possui carga +2. Porém o íon chumbo possui maior raio iônico, menor raio de hidratação e maior afinidade eletrônica que os dois outros, justificando assim a sua afinidade pela resina (SILVA & BRUNNER, 2006).

É importante ressaltar que, assim como na etapa de remoção, os a eficiência do leito pode ainda ser maximizada por meio da manipulação dos parâmetros operacionais, como a vazão volumétrica e, ainda, a concentração da solução eluente. Apesar disso, os

resultados obtidos demonstram que a possibilidade de aplicação do processo de dessorção.

Na Figura 5.18 são apresentadas as curvas de ruptura obtidas para o processo de remoção dos metais em leito fixo pela RC após submetida à dessorção (Reciclo). Este experimento de remoção em ciclo foi realizado seguindo o mesmo procedimento e as mesmas condições do primeiro processo de remoção.

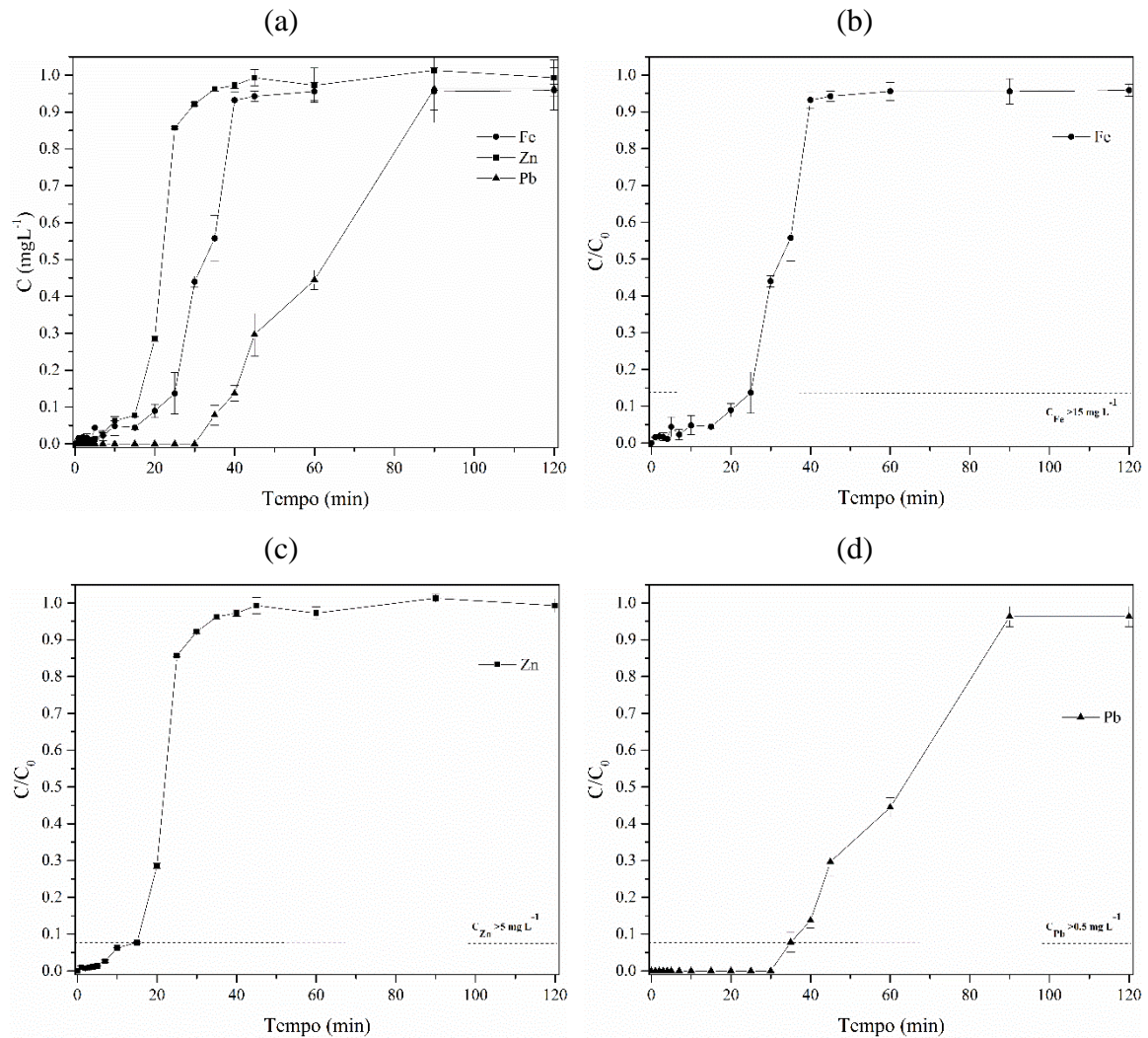


Figura 5.18. Curvas de ruptura de Fe, Zn e Pb pela resina catiônica (Reciclo).
 (Condições experimentais: $C_{Fe,0} = 113 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Zn,0} = 32 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Pb,0} = 0,9 \text{ mg L}^{-1}$;
 $m_{ads} = 0,5 \text{ g}$; $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $H_T = 2 \text{ cm}$; e $\text{pH} = 5$).

Observando-se os perfis das curvas de ruptura para os experimentos em reciclo (Fig 5.18), verifica-se uma modificação no comportamento da curva de ruptura do íon

Fe, a qual apresentou um significativo aumento no tempo de ruptura em comparação ao primeiro ciclo ($t_b = 20$ min).

Uma hipótese para o aumento do tempo de ruptura observado para o reciclo, pode estar associada ao fato de que o ferro é reconhecidamente capaz de formar diversos complexos intermediários com outras espécies, de forma que, estes novos complexos podem ter atuado como novos sítios ativos disponíveis para os metais em solução (LIANG et al., 2017).

No entanto, conforme anteriormente mencionado, o rompimento do leito observado para o primeiro ciclo possivelmente ocorreu devido à presença de caminhos preferenciais. Desta forma, verifica-se que no segundo ciclo, considerando o perfil sigmoidal usual para o comportamento do íon Fe, mesmo para a baixa altura do leito ($H_T = 2$ cm) a presença dos caminhos preferenciais não foi observada, levando ao aumento no tempo de ruptura do leito para o Fe.

Analogamente, as curvas de ruptura de zinco e chumbo apresentaram tempos de ruptura maiores em comparação ao ciclo anterior, respectivamente, 15 min e 60 min. Além disso, no segundo ciclo as curvas de ruptura apresentaram perfis mais próximos a um comportamento ideal para as três espécies metálicas, indicando um processo de transferência de massa mais eficiente. Assim, a melhora no perfil das curvas de ruptura, principalmente do íon Fe, é consequência de um leito mais empacotado, que após o ciclo de remoção-dessorção, não haviam mais espaços vazios.

No que se refere às capacidades de remoção, verificou-se valores muito próximos aos observados no primeiro ciclo sendo estas: 1,69 mEq g⁻¹ para o íon Fe, 0,19 mEq g⁻¹ para zinco e 4,0×10⁻³ mEq g⁻¹ para chumbo. Ou seja, o segundo ciclo apresentou a mesma capacidade de remoção do ciclo anterior. A Tabela 5.6 apresenta os resultados de capacidade de troca catiônica obtidos para os ciclos empregados para a remoção dos metais pela RC em leito fixo.

Tabela 5.6. Dados de quantidade adsorvida obtidos nos processos em coluna de leito fixo.

Espécie metálica em solução	1º Remoção (mEq g⁻¹)	2º Remoção (mEq g⁻¹)
Fe	1,68	1,69
Zn	0,14	0,19
Pb	0,003	0,004

Na Tabela 5.6 pode-se observar que as capacidades de troca catiônica obtidas no primeiro e no segundo ciclo de remoção foram muito similares, sendo ainda o segundo ciclo a maior. Como mencionado, a má conformação do leito pode ter levado a

formação de caminhos preferenciais na primeira etapa de remoção (primeiro ciclo), e com isso a saída de concentração do íon Fe na saída do leito desde os primeiros instantes de operação do experimento, pode ter sido uma consequência. Além disso, o fato de as capacidades serem tão próximas entre as espécies entre um ciclo e outro, comprovam a ordem de afinidade entre cada uma das espécies metálicas ($Pb > Fe > Zn$) e a resina (RC).

Sendo assim, é possível afirmar que a operação em ciclos de remoção-dessorção possui potencial de aplicação para a resina visando a remoção de metais pesados em solução, tendo em vista que não houveram perda de capacidade de remoção em ciclos subsequentes. Tal resultado impacta sobre a viabilidade técnico-econômica do processo, possibilitando o reuso da resina. Além disso, considerando-se que as condições operacionais do processo de dessorção ainda poderiam sejam ajustadas, espera-se que maiores valores de dessorção sejam obtidos e que novos ciclos sucessivos possam ser realizados para um mesmo sistema.

6. CONCLUSÃO

Com base na caracterização físico-química e elementar do efluente da indústria de reciclagem de baterias automotivas, verificou-se um efluente fortemente ácido ($\text{pH} = 1$), constituído principalmente por variedade de metais pesados acima dos limites da legislação de descarte (Fe, Zn, Pb). Quanto à viabilidade dos materiais adsorventes estudados, escama de peixe (ES), dolomita (DL) e resina comercial (RC), observou-se diferentes capacidades de remoção dos metais pesados ($\text{RC} > \text{ES} > \text{DL}$), bem como capacidades de neutralização da solução ácida, sendo que tanto DL e ES alcançaram os padrões de legislação de descarte de pH ($5 < \text{pH} < 9$), diferentemente da RC que, apesar de uma excelente capacidade de remoção de metais pesados, não alterou o pH do meio. Com base na caracterização, juntamente com os resultados experimentais de remoção, verificou-se que, para a RC, a remoção dos metais ocorreu majoritariamente por troca iônica. Enquanto que, para ES e DL, vários fenômenos podem governar concomitantemente a remoção dos íons metálicos envolvendo fenômenos como a adsorção, complexação superficial e precipitação, dependendo das condições operacionais do sistema. A caracterização também permitiu observar modificações químicas e físicas para todos os materiais, devido ao caráter extremamente ácido do meio, o qual ocasionou a hidrólise e a lixiviação dos componentes e, conseqüentemente, a geração de lama química. Nesse sentido, visando um efluente tratado de melhor qualidade e, conjuntamente, uma menor geração de lama, propôs-se o emprego de processos híbridos aplicando combinações destes materiais adsorventes (DL-ES e DL-RC), os quais basearam-se em testes de remoção em função do pH verificando-se a condição mais adequada para o biossorvente ($\text{pH} = 3$) e a resina ($\text{pH} = 5$). Dentre os processos híbridos avaliados, a configuração DL-RC, na qual foi empregada uma massa de dolomita suficiente para atingir o $\text{pH} = 5$ (neutralização) e a, posterior, utilização da RC (troca iônica), apresentou maiores porcentagens de remoção dos metais atingindo, respectivamente, 99, 73 e 100% para os íons Fe, Zn e Pb. Além disso, o emprego do processo híbrido DL-RC caracterizou-se por uma maior estabilidade química e mecânica da RC devido à pré-neutralização promovida pela DL, conseqüentemente, gerando uma menor quantidade lama química ao final do processo. Posteriormente, a aplicação do processo híbrido DL-RC foi, também, avaliada em leito fixo, o qual apresentou elevado potencial de remoção incluindo a possibilidade de reuso da resina

em processos de adsorção-dessorção. Com base nos resultados de remoção dos íons metálicos em sistema multicomponente em leito fixo, juntamente com os ensaios de dessorção, identificou-se afinidades distintas de cada espécie com a resina ($Pb > Fe > Zn$), associadas às propriedades de cada metal como raio de hidratação, valência e eletroafinidade. Tendo em vista a possibilidade de dessorção dos metais e, conseqüente, regeneração da resina, bem como a recuperação dos metais pesados e diminuição do volume do efluente indica o elevado potencial do processo híbrido DL-RC. Além disso, considerando a possibilidade do uso da RC em reciclo, na qual atingiu-se capacidades de remoção similares ao ciclo anterior, alcançando-se, portanto, níveis de descarte de legislação tanto em termos de concentração de metais pesados quanto em termos de pH evidenciou o potencial técnico-econômico para o mesmo. No entanto, observou-se que as condições operacionais do leito fixo como a altura do leito e vazão volumétrica ainda podem ser otimizadas para maximizar a eficiência de transferência de massa no leito. No geral, com base nos resultados obtidos nesse trabalho, verifica-se que a associação entre DL e RC em processo híbrido, apresentam notável potencial na neutralização e tratamento de metais pesados provenientes da indústria de reciclagem de baterias. Desta forma, considera-se viável, portanto, o uso cooperativo desses materiais, avaliando-se parâmetros de relação custo-benefício, bem como técnico-operacional do processo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação dos parâmetros operacionais (altura do leito e vazão volumétrica) em sistema leito fixo na configuração DL-RC para remoção de metais visando a otimização da eficiência do leito;
- Aplicação do processo híbrido DL-RC em leito fixo no efluente real industrial;
- Avaliação comparativa do processo híbrido DL-ES em leito fixo para a solução multicomponente de íons Pb, Zn e Fe;
- Análise de custos e da viabilidade do processo híbrido proposto.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Zhang, J., Liang, S., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y., 2017. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. *Bioresour. Technol.* 229, 78–87. doi:10.1016/j.biortech.2017.01.016
- Abdullah, R., Ishak, C.F., Kadir, W.R., Bakar, R.A., 2015. Characterization and Feasibility Assessment of Recycled Paper Mill Sludges for Land Application in Relation to the Environment 9314–9329. doi:10.3390/ijerph120809314
- Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Bagheri, H., 2010. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Hazard. Mater.* 181, 836–844. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.089
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., Walker, G.M., 2008. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dye. Pigment.* 77, 16–23. doi:10.1016/j.dyepig.2007.03.001
- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., 2012a. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chem. Eng. J.* 179, 193–202. doi:10.1016/j.cej.2011.10.080
- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., 2012b. Modelling and fixed bed column adsorption of Cr(VI) onto orthophosphoric acid-activated lignin. *Chinese J. Chem. Eng.* 20, 469–477. doi:10.1016/S1004-9541(11)60208-5
- Albadarin, A.B., Mo, J., Glocheux, Y., Allen, S., Walker, G., Mangwandi, C., 2014. Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 255, 525–534. doi:10.1016/j.cej.2014.06.029
- Alguacil, F.J., Alonso, M., Lozano, L.J., 2004. Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: Batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere* 57, 789–793. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.08.085
- Ambrose, H., Gershenson, D., Gershenson, A., Kammen, D., 2014. Driving rural energy access: a second-life application for electric-vehicle batteries. *Environ. Res. Lett.* 9, 94004. doi:10.1088/1748-9326/9/9/094004
- Amin, N.K., 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* 223, 152–161. doi:10.1016/j.desal.2007.01.203
- Anand, V., Kandarapu, R., Garg, S., 2001. Ion-exchange resins: Carrying drug delivery forward. *Drug Discov. Today* 6, 905–914. doi:10.1016/S1359-6446(01)01922-5
- Aschenbrenner, A.C., 2009. Idade, crescimento e mortalidade do Ariocó *Lutjanus synagris* (Linnaeus, 1758) capturado pela frota artesanal no Banco dos Abrolhos. 66.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. NBR 10.004/2004 - Resíduos sólidos - Classificação. *Biotemas* 18, 7–18. doi:10.5007/21407
- Atkins, P.W., Jones, L., Laverman, L., 2016. *Chemical principles: the quest for insight*. 7th edition., Seventh ed. ed. W.H. Freeman, New York.
- Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H., 2007. The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. *Enzyme Microb. Technol.* 41, 98–102. doi:10.1016/j.enzmictec.2006.12.007
- Bai, Y., Bartkiewicz, B., 2009. Removal of cadmium from wastewater using ion exchange resin Amberjet 1200H columns. *Polish J. Environ. Stud.* 18, 1191–1195.
- Barros, A., Prasad, S., Leite, V., Souza, A., 2006. Estudo termogravimétrico do processo de sorção de metais pesados por resíduos sólidos orgânicos. *Eng. sanit. Ambient* 11, 184–190. doi:10.1590/S1413-41522006000200012
- Bento, H.B.S., de Castro, H.F., de Oliveira, P.C., Freitas, L., 2017. Magnetized poly(STY-co-DVB) as a matrix for immobilizing microbial lipase to be used in biotransformation. *J.*

- Magn. Magn. Mater. 426, 95–101. doi:10.1016/j.jmmm.2016.11.061
- Bento, H.B.S., de Castro, H.F., de Oliveira, P.C., Freitas, L., 2017. Magnetized poly(STY-co-DVB) as a matrix for immobilizing microbial lipase to be used in biotransformation. *J. Magn. Magn. Mater.* 426, 95–101. doi:10.1016/j.jmmm.2016.11.061
- Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., 2004. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. *J. Power Sources* 130, 291–298. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.026
- Bezerra M.N., Neto, M.P.A., n.d. Acrilamida-acrilato e dolomita para aplicação na agricultura .
- Bhatnagar, A., Sillanp., M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chem. Eng. J.* 157, 277–296. doi:10.1016/j.cej.2010.01.007
- Bhatt, R.R., Shah, B.A., 2015. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid-formaldehyde-catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. *Arab. J. Chem.* 8, 414–426. doi:10.1016/j.arabjc.2013.03.012
- Bogges, S., 2013. Boggs 4th edition, *Journal of Chemical Information and Modeling*. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Borba, C.E., 2009. Estudo Do Processo De Troca Iônica Do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio Utilizando a Resina Amberlite Ir 120 179.
- Borba, C.E., Santos, G.H.F., Silva, E.A., 2012. Mathematical modeling of a ternary Cu-Zn-Na ion exchange system in a fixed-bed column using Amberlite IR 120. *Chem. Eng. J.* 189–190, 49–56. doi:10.1016/j.cej.2012.02.017
- Borrok, D.M., Fein, J.B., 2005. The impact of ionic strength on the adsorption of protons, Pb, Cd, and Sr onto the surfaces of Gram negative bacteria: Testing non-electrostatic, diffuse, and triple-layer models. *J. Colloid Interface Sci.* 286, 110–126. doi:10.1016/j.jcis.2005.01.015
- Boutinguiza, M., Pou, J., Comesana, R., Lusquiños, F., De Carlos, A., Leñn, B., 2012. Biological hydroxyapatite obtained from fish bones. *Mater. Sci. Eng. C* 32, 478–486. doi:10.1016/j.msec.2011.11.021
- Brazil, 2005. Norm 357/2005 (in Portuguese) published on the Union Official Newspaper of Brazil (18 March 2005), No 53, pp. 58-63. Brazilian Council of Environmental Quality Regulation - CONAMA.
- Cerqueira-Streit, J.A., 2015. Política Nacional de Resíduos Sólidos – a Lei 12.305/10 e as Normas de Gestão Ambiental NBR ISO 14001: uma análise comparativa.
- Ciopec, M., Negrea, A., Lupa, L., Davidescu, C.M., Negrea, P., 2014. Studies Regarding As(V) Adsorption from Underground Water by Fe-XAD8-DEHPA Impregnated Resin. Equilibrium Sorption and Fixed-Bed Column Tests 16082–16101. doi:10.3390/molecules191016082
- Colthup, N.B., 1950. Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region. *J. Opt. Soc. Am.* 40, 397. doi:10.1364/JOSA.40.000397
- Correia, L.M., de Sousa Campelo, N., Novaes, D.S., Cavalcante, C.L., Cecilia, J.A., Rodríguez-Castellón, E., Vieira, R.S., 2015. Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. *Chem. Eng. J.* 269, 35–43. doi:10.1016/j.cej.2015.01.097
- Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L., 2007. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *J. Hazard. Mater.* 147, 862–870. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.108
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085. doi:10.1016/j.biortech.2005.05.001
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption - From theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 135–224. doi:10.1016/S0001-8686(00)00082-8
- Das, A.J., Battles, J.J., Stephenson, N.L., Mantgem, P.J. Van, van Mantgem, P.J., 2007. The relationship between tree growth patterns and likelihood of mortality: a study of two tree species in the Sierra Nevada. *Can. J. For. Res.* 37, 580–597. doi:10.1139/X06-262
- Das, N., Das, D., 2013. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *J. Rare Earths* 31, 933–943. doi:10.1016/S1002-0721(13)60009-5

- Daughney, C.J., Fein, J.B., 1998. The effect of ionic strength on the adsorption of H⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ by *Bacillus subtilis* and *Bacillus licheniformis*: A surface complexation model. *J. Colloid Interface Sci.* 198, 53–77. doi:10.1006/jcis.1997.5266
- Demirbas, A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *J. Hazard. Mater.* 167, 1–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.114
- Denbigh, K., 1971. The principles of chemical equilibrium. *J. Chem. Educ.* doi:10.1021/ed033p305.2
- Deng, G., Wu, K., Cruce, A.A., Bowman, M.K., Vincent, J.B., 2015. Binding of trivalent chromium to serum transferrin is sufficiently rapid to be physiologically relevant. *J. Inorg. Biochem.* 143, 48–55. doi:10.1016/j.jinorgbio.2014.12.004
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manage.* 85, 833–846. doi:10.1016/j.jenvman.2007.07.031
- Divya, K.C., Østergaard, J., 2009. Battery energy storage technology for power systems-An overview. *Electr. Power Syst. Res.* doi:10.1016/j.epsr.2008.09.017
- Domingues, W., Hayashi, C., 1998. ESTUDO EXPERIMENTAL SOBRE ANÉIS DIÁRIOS EM ESCAMAS NAS FASES INICIAIS DO DESENVOLVIMENTO DO CURIMBA, *Prochilodus lineatus* (VALENCIENNES, 1836) (Characiformes, Prochilodontidae). *Rev.Brasil. Biol* 58, 609–617. doi:10.1590/S0034-71081998000400008
- Duffy, A., Walker, G.M., Allen, S.J., 2006. Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomite. *Chem. Eng. J.* 117, 239–244. doi:10.1016/j.cej.2005.11.016
- Elabd, A.A., Zidan, W.I., Abo-Aly, M.M., Bakier, E., Attia, M.S., 2014. Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR120. *J. Environ. Radioact.* 134, 99–108. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.02.008
- Eliel, L., Calderón, V., Prof, O., Carlos, A., Ferreira, M., 2003. Avaliação econômica da criação de tilápias (*Oreochromis* spp.) em tanque-rede: estudo de casos 87.
- Eom, T.H., Lee, C.H., Kim, J.H., Lee, C.H., 2005. Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment. *Desalination* 180, 163–172. doi:10.1016/j.desal.2004.11.088
- Ernest, M. V., Whitley, R.D., Ma, Z., Wang, N.-H.L., 1997. Effects of Mass Action Equilibria on Fixed-Bed Multicomponent Ion-Exchange Dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 212–226. doi:10.1021/ie960167u
- Escudero, C., Fiol, N., Villaescusa, I., Bollinger, J.C., 2017. Effect of chromium speciation on its sorption mechanism onto grape stalks entrapped into alginate beads. *Arab. J. Chem.* 10, S1293–S1302. doi:10.1016/j.arabjc.2013.03.011
- Espinosa, D.C.R., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., 2004. Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. *J. Power Sources* 137, 134–139. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.02.023
- Espinoza-Quñones, F.R., Módenes, A.N., De Pauli, A.R., Palácio, S.M., 2015. Analysis of trace elements in groundwater using ICP-OES and TXRF techniques and its compliance with Brazilian protection standards. *Water. Air. Soil Pollut.* 226. doi:10.1007/s11270-015-2315-8
- Farnane, M., Tounsadi, H., Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Elhalil, A., Saqrane, S., Abdennouri, M., Qourzal, S., Barka, N., 2017. Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. *Ecol. Eng.* 101, 9–20. doi:10.1016/j.ecoleng.2017.01.012
- Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M., 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresour. Technol.* doi:10.1016/j.biortech.2010.02.030
- Ferracin, L.C., Chácon-Sanhueza, A.E., Davoglio, R.A., Rocha, L.O., Caffeu, D.J., Fontanetti, A.R., Rocha-Filho, R.C., Biaggio, S.R., Bocchi, N., 2002. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process. *Hydrometallurgy.* doi:10.1016/S0304-386X(02)00087-7
- Ferrari Gualberto, F., 2009. Utilização De Sais De Ferro Como Coagulante 146.
- Ferreira, J.M., Luiz, F., Leonor, O., Alsina, S., Conrado, L.D.S., Bezerra, E., Costa, W., 2007. Ferreira et al 2007.pdf 30, 1188–1193.

- Fogler, H.S., 2006. Elements of chemical reaction engineering, 4th ed, Prentice Hall PTR international series in the physical and chemical engineering sciences. Prentice Hall, Upper Saddle River.
- Fomina, M., Gadd, G.M., 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresour. Technol.* 160, 3–14. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.102
- Franco, P.E., Veit, M.T., Borba, C.E., Gonçalves, G. da C., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R., da Silva, E.A., Suzaki, P.Y.R., 2013. Nickel(II) and zinc(II) removal using Amberlite IR-120 resin: Ion exchange equilibrium and kinetics. *Chem. Eng. J.* 221, 426–435. doi:10.1016/j.cej.2013.02.006
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407–418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Furtado, J.S., 2004. Baterias esgotadas : legislações & gestão 1–95.
- Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale , environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 13–28. doi:10.1002/jctb.1999
- Gottesfeld, P., Cherry, C.R., 2011. Lead emissions from solar photovoltaic energy systems in China and India. *Energy Policy* 39, 4939–4946. doi:10.1016/j.enpol.2011.06.021
- Gruszecka-kosowska et al., 2017 - Dolomita.pdf.crdownload, n.d.
- Hansmann, R., Bernasconi, P., Smieszek, T., Loukopoulos, P., Scholz, R.W., 2006. Justifications and self-organization as determinants of recycling behavior: The case of used batteries. *Resour. Conserv. Recycl.* 47, 133–159. doi:10.1016/j.resconrec.2005.10.006
- Hashikin, N.A.A., Yeong, C.H., Abdullah, B.J.J., Ng, K.H., Chung, L.Y., Dahalan, R., Perkins, A.C., 2015. Neutron activated samarium-153 microparticles for transarterial radioembolization of liver tumour with post-procedure imaging capabilities. *PLoS One* 10, 1–17. doi:10.1371/journal.pone.0138106
- He, X., Che, R., Wang, Y., Li, Y., Wan, L., Xiang, X., 2015. Core-nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb(II) in wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1720–1724. doi:10.1016/j.jece.2015.06.013
- Hegazi, H.A., 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC J.* 9, 276–282. doi:10.1016/j.hbrj.2013.08.004
- Helferich, F.G., 1962. Ion Exchange. *Science* (80-). 138, 133 LP-133. doi:10.1126/science.138.3537.133
- Hu, Q., Xiao, Z., Xiong, X., Zhou, G., Guan, X., 2014. Predicting heavy metals' adsorption edges and adsorption isotherms on MnO₂ with the parameters determined from Langmuir kinetics. *JES* 1–10. doi:10.1016/j.jes.2014.05.036
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 317–331. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.016
- Ikoma, T., Kobayashi, H., Tanaka, J., Walsh, D., Mann, S., 2003a. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. *J. Struct. Biol.* 142, 327–333. doi:10.1016/S1047-8477(03)00053-4
- Ikoma, T., Kobayashi, H., Tanaka, J., Walsh, D., Mann, S., 2003b. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. *J. Struct. Biol.* 142, 327–333. doi:10.1016/S1047-8477(03)00053-4
- Ivanets, A., Kitikova, N., Shashkova, I., Matrunchik, Y., Kul'bitskaya, L., Sillanpää, M., 2016. Non-acidic synthesis of phosphatized dolomite and its sorption behaviour towards Pb <math altimg="si18.gif" display="inline" overflow="scroll" xmlns:xocs="http://www.elsevier.com/xml/xocs/dtd" xmlns:xs="http://www.w3.org/2001/XMLSchema" xmlns:xsi="". *Environ. Technol. Innov.* 6, 152–164. doi:10.1016/j.eti.2016.09.001
- Janin, A., Blais, J.F., Mercier, G., Drogui, P., 2009. Selective recovery of Cr and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood using chelating and acidic ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 169, 1099–1105. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.066
- Jansen, M.L., Hofland, G.W., Houwers, J., Straathof, A.J.J., van der Wielen, L. a. M., Luyben,

- K.C. a. M., van den Tweel, W.J.J., 1996. Effect of pH and concentration on column dynamics of weak electrolyte ion exchange. *AICHE J.* 42, 1925–1937. doi:10.1002/aic.690420713
- Javier, A., Lim, P.J., 2015. Zeolite-like Arabinose-based Coordination Polymers: Synthesis and Characterization for Heavy-Metal Sequestration Applications. *The Winnower*. doi:10.15200/winn.142709.97833
- Jnr, M.H., Spiff, A.I., 2005. Effect of metal ion concentration on the biosorption of Pb 2+ and Cd 2+ by *Caladium bicolor* (wild cocoyam). *African J. Biotechnol.* 4, 191–196.
- Jolly, R., Rhin, C., 1994. The recycling of lead-acid batteries: Production of lead and polypropylene. *Resour. Conserv. Recycl.* 10, 137–143. doi:10.1016/0921-3449(94)90046-9
- Journal, B., Silva, D.L., Brunner, G., 2006. Desorption of heavy metals from ion exchange resin with water and carbon dioxide 23, 213–218.
- Kapoor, a, Viraraghavan, T., 1995. Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewater: a review. *Bioresour. Technol.* 53, 185–206.
- Klein, C., Dutrow, B., 2012. Manual de ciência dos minerais, *Journal of Chemical Information and Modeling*. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Klein, C., Mizusaki, A., 2007. Cimentação carbonática em reservatórios siliciclásticos: o papel da dolomita. *Pesqui. em Geociências*. Vol. 34, n. 1 (jan. ... 34, 91–108.
- Kreusch, M.A., Ponte, M.J.J.S., Ponte, H.A., Kaminari, N.M.S., Marino, C.E.B., Mymrin, V., 2007. Technological improvements in automotive battery recycling. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 368–380. doi:10.1016/j.resconrec.2007.05.004
- Kulkarni, V. V., Golder, A.K., Ghosh, P.K., 2017. Synergistic effect using a functionalized dual-site adsorbent in Pb(II) and Cu(II) uptake and comparison with mono-site resins. *J. Water Process Eng.* 18, 92–101. doi:10.1016/j.jwpe.2017.06.009
- Lain, M.J., 2001. Recycling of lithium ion cells and batteries. *J. Power Sources* 97–98, 736–738. doi:10.1016/S0378-7753(01)00600-0
- Lata, C., Prasad, M., 2011. Role of DREBs in regulation of abiotic stress responses in plants. *J. Exp. Bot.* 62, 4731–4748. doi:10.1093/jxb/err210
- Laurence, C., Gal, J.F., 2009. Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement, *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*. doi:10.1002/9780470681909
- Liang, Z., Shi, W., Zhao, Z., Sun, T., Cui, F., 2017. The retained templates as “helpers” for the spherical meso -silica in adsorption of heavy metals and impacts of solution chemistry. *J. Colloid Interface Sci.* 496, 382–390. doi:10.1016/j.jcis.2017.02.024
- Lorena, J., Cruz, B., Talysson, O., Lima, B. De, 2014. Biosorption Heavy Metals : a Review. *Rev. Saúde E Ciência* 3, 137–149.
- Lund, H.F., Fassbender, H.W., Thomas, G.W.Puignau, J.P., Meza, J.M., Miranda, M.A.C. deBulisani, E.A.Puignau, J.P., Abrigo, W.M.Novero, A.U.Coronel, V.P.Cabuslay, G.S.Blanco, L.C.Parao, F.T.Yoshida, S., Larsen, E., Trujillo R, A.Ramakrishna, B., Canessa, J.Sancho, F.Alvarado, A., 1996. Manual McGraw-Hill de reciclaje, *Diálogo. Programa Cooperativo de Investigación Agrícola del Cono Sur - PROCISUR (IICA)*.
- Ma, Y., Qiu, K., 2015. Recovery of lead from lead paste in spent lead acid battery by hydrometallurgical desulfurization and vacuum thermal reduction. *Waste Manag.* doi:10.1016/j.wasman.2015.03.010
- Mahmoodi, N.M., Salehi, R., Arami, M., Bahrami, H., 2011. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. *Desalination* 267, 64–72. doi:10.1016/j.desal.2010.09.007
- Mangwandi, C., Albadarin, A.B., Glocheux, Y., Walker, G.M., 2014. Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1123–1130. doi:10.1016/j.jece.2014.04.010
- Mansoorian, H.J., Mahvi, A.H., Jafari, A.J., 2014. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 135, 165–175. doi:10.1016/j.seppur.2014.08.012
- Marrakchi, F., Ahmed, M.J., Khanday, W.A., Asif, M., Hameed, B.H., 2017. Mesoporous

- carbonaceous material from fish scales as low-cost adsorbent for reactive orange 16 adsorption. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 71, 47–54. doi:10.1016/j.jtice.2016.12.026
- Maruthamuthu, S., Dhanibabu, T., Veluchamy, A., Palanichamy, S., Subramanian, P., Palaniswamy, N., 2011. Electrokinetic separation of sulphate and lead from sludge of spent lead acid battery. *J. Hazard. Mater.* 193, 188–193. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.050
- Masoumi, A., Ghaemy, M., 2014. Adsorption of heavy metal ions and azo dyes by crosslinked nanochelating resins based on poly(methylmethacrylate-co-maleic anhydride). *Express Polym. Lett.* 8, 187–196. doi:10.3144/expresspolymlett.2014.22
- Matos, R.Q. de, Ferreira, O.M., 2007. Recuperação de Chumbo de Baterias Automotivas, Análise de Risco dos Resíduos Resultantes. *Rev. Univ. Católica Goiás* 2, 1–17.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P., Ratcliff, G. a., 2005. Unit Operations of Chemical Engineering, *Chemical Engineering Science*. doi:10.1016/0009-2509(57)85034-9
- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013. State of the art for the biosorption process - A review. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 170, 1389–1416. doi:10.1007/s12010-013-0269-0
- Milanez, B., Bührs, T., 2009. Capacidade Ambiental e Emulação de Políticas Públicas: O Caso da Responsabilidade Pós-Consumo Para Resíduos de Pilhas e Baterias no Brasil.
- Minamisawa, M., Minamisawa, H., Yoshida, S., Takai, N., 2004. Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials. *J. Agric. Food Chem.* 52, 5606–5611. doi:10.1021/jf0496402
- Módenes, A.N., Espinoza-Quiñones, F.R., Lavarda, F.L., Colombo, A., Borba, C.E., Leichtweis, W.A., Mora, N.D., 2013. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichornia crassipes*. *REM Rev. Esc. Minas* 66, 355–362. doi:10.1590/S0370-44672013000300013
- Módenes, A.N., Espinoza-Quiñones, F.R., Trigueros, D.E.G., Lavarda, F.L., Colombo, A., Mora, N.D., 2011. Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichornia crassipes* in single and binary systems. *Chem. Eng. J.* 168, 44–51. doi:10.1016/j.cej.2010.12.029
- Mohammadi, M., Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., 2015. Adsorption of cadmium (II) and nickel (II) on dolomite powder. *Desalin. Water Treat.* 53, 149–157. doi:10.1080/19443994.2013.836990
- Monte Blanco, S.P.D., Scheufele, F.B., Módenes, A.N., Espinoza-Quiñones, F.R., Marin, P., Kroumov, A.D., Borba, C.E., 2017a. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chem. Eng. J.* 307, 466–475. doi:10.1016/j.cej.2016.08.104
- Monte Blanco, S.P.D., Scheufele, F.B., Módenes, A.N., Espinoza-Quiñones, F.R., Marin, P., Kroumov, A.D., Borba, C.E., 2017b. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chem. Eng. J.* 307, 466–475. doi:10.1016/j.cej.2016.08.104
- Moura Bernardes, A., Espinosa, D.C.R., Tenreiro, J.A.S., 2003. Collection and recycling of portable batteries: A worldwide overview compared to the Brazilian situation. *J. Power Sources* 124, 586–592. doi:10.1016/S0378-7753(03)00810-3
- Movasaghi, Z., Rehman, S., Rehman, D.I., 2008. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Appl. Spectrosc. Rev.* 43, 134–179. doi:10.1080/05704920701829043
- Nadeem, R., Ansari, T.M., Khalid, A.M., 2008. Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb(II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales. *J. Hazard. Mater.* 156, 64–73. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.124
- Nadeem, R., Naqvi, M.A., Nasir, M.H., Saeed, R., Iqbal, T., Ashraf, M., Ansari, T.M., 2015. Efficacy of physically pretreated *Mangifera indica* biomass for Cu²⁺ and Zn²⁺ sequestration. *J. Saudi Chem. Soc.* 19, 23–35. doi:10.1016/j.jscs.2011.12.013
- Nair, A.K., Gautieri, A., Chang, S.-W., Buehler, M.J., 2013. Molecular mechanics of mineralized collagen fibrils in bone. *Nat. Commun.* 4, 1724. doi:10.1038/ncomms2720
- Needleman, H., 2004. Lead Poisoning. *Annu. Rev. Med.* 55, 209–222. doi:10.1146/annurev.med.55.091902.103653

- Neves, J.S., De Souza, F.G., Suarez, P.A.Z., Umpierre, A.P., MacHado, F., 2011. In situ production of polystyrene magnetic nanocomposites through a batch suspension polymerization process. *Macromol. Mater. Eng.* 296, 1107–1118. doi:10.1002/mame.201100050
- Nightingale, E.R., 1959. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *J. Phys. Chem.* 63, 1381–1387. doi:10.1021/j150579a011
- Oliveira, M.M., 2008. Obtenção de isoterma de troca iônica de Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ em vermiculita e suas caracterizações. Diss. - Química (Universidade Fed. da Paraíba) 109 fls.
- Osorio, W.R., ROSA, D.M., GARCIA, A., 2008. A influência da microestrutura da liga Pb-0, 85% Sb em seu comportamento eletroquímico. *Rev. Matéria* 13, 246–257.
- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Flores-Cano, J. V., 2013. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chem. Eng. J.* 225, 536–546. doi:10.1016/j.cej.2013.04.011
- Pan, B., Ricci, M.S., Trout, B.L., 2010. Molecular Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Peptide Bonds Using a Model Compound 4389–4399.
- Parga, J.R., Valenzuela, J.L., Munive, G.T., Vazquez, V.M., Rodriguez, M., 2014. Thermodynamic Study for Arsenic Removal from Freshwater by Using Electrocoagulation Process. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 4, 548–556. doi:10.4236/aces.2014.44056
- Park, J., Regalbutto, J.R., 1995. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. *J. Colloid Interface Sci.* 175, 239–252. doi:10.1006/jcis.1995.1452
- Pauling, L., 1932. The nature of the chemical bond. iv. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3570–3582. doi:10.1021/ja01348a011
- Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinç, S., Parlayıcı, Ş., 2009. Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder. *J. Hazard. Mater.* 167, 1044–1049. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.096
- Pereira Neto, A., Bretz, J. de S., Magalhães, F.S., Mansur, M.B., Rocha, S.D.F., 2008. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. *Eng. Sanit. e Ambient.* 13, 263–270. doi:10.1590/S1413-41522008000300004
- PIETROBELLI, J., Abreu, Módenes, A.N., Espinoza-quiñones, F.R., Fagundes-klen, M.R., Kroumov, A., 2009. Removal of Copper Ions by Non-living Aquatic Macrophytes *Egeria Densa* 21–32.
- Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A., 2009. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 152, 2–13. doi:10.1016/j.cis.2009.07.009
- PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos (2010), n.d.
- Public, A., Association, H., 1998. APHA: Standard methods for the examination of water and wastewater. *Am. Public Heal. Assoc. Water Work. Assoc. Environ. Fed.* 552.
- Quiterio, S.L., Moreira, F.R., Silva, C.R.S. Da, Arbilla, G., Araújo, U.C., Mattos, R.D.C.O.D.C., 2006. Avaliação da poluição ambiental causada por particulado de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. *Cad. Saude Publica* 22, 1817–1823. doi:10.1590/S0102-311X2006000900012
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.047
- Ren, F., Xin, R., Ge, X., Leng, Y., 2009. Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites. *Acta Biomater.* 5, 3141–3149. doi:10.1016/j.actbio.2009.04.014
- Ribeiro, C., Scheufele, F.B., Espinoza-Quiñones, F.R., Módenes, A.N., da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A., Borba, C.E., 2015. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 482, 693–701. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.05.057
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, A Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, New York.

- Saber-Samandari, S., Saber-Samandari, S., Nezafati, N., Yahya, K., 2014. Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. *J. Environ. Manage.* 146, 481–490. doi:10.1016/j.jenvman.2014.08.010
- Sahin, I., Keskin, S.Y., Keskin, C.S., 2013. Biosorption of cadmium, manganese, nickel, lead, and zinc ions by *Aspergillus tamarii*. *Desalin. Water Treat.* 51, 4524–4529. doi:10.1080/19443994.2012.752332
- Salameh, Y., Albadarin, A.B., Allen, S., Walker, G., Ahmad, M.N.M., 2015a. Arsenic(III,V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimization and batch studies. *Chem. Eng. J.* 259, 663–671. doi:10.1016/j.cej.2014.08.038
- Salameh, Y., Albadarin, A.B., Allen, S., Walker, G., Ahmad, M.N.M., 2015b. Arsenic(III,V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimization and batch studies. *Chem. Eng. J.* 259, 663–671. doi:10.1016/j.cej.2014.08.038
- Sandau, E., Sandau, P., Pulz, O., Zimmermann, M., 1996. Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products. *Acta Biotechnol.* 16, 103–119. doi:10.1002/abio.370160203
- Santos, G.H.F., 2016. DEPARTAMENTO EM ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIOSORÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO A MACRÓFITA *Egeria densa* AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIOSORÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO A MACRÓFITA *Egeria*.
- Santos, S.C.R., Vilar, V.J.P., Boaventura, R.A.R., 2008. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *J. Hazard. Mater.* 153, 999–1008. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.050
- SCHEUFELE, F.B., DIÓRIO, A., MÓDENES, A.N., ERGAMASCO, R., PEREIRA, N.C., 2015. AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DA SECAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE, in: *Anais Do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. doi:10.5151/chemeng-cobeq2014-0895-22733-153908
- Scheufele, F.B., Módenes, A.N., Borba, C.E., Ribeiro, C., Espinoza-Quñones, F.R., Bergamasco, R., Pereira, N.C., 2016. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem. Eng. J.* 284. doi:10.1016/j.cej.2015.09.085
- Schiewer, S., Volesky, B., 2000. Biosorption processes for heavy metal removal. *Environ. Microbe-Metal Interact.* 329–362.
- Schubert, J., 1949. Applications of Ion Exchange to the Separation of Inorganic Cations, in: *Ion Exchange*. Elsevier, pp. 167–222. doi:10.1016/B978-0-12-395613-2.50013-1
- Shek, T.-H., Ma, A., Lee, V.K.C., McKay, G., 2009. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. *Chem. Eng. J.* 146, 63–70. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.019
- Shoulders, M.D., Raines, R.T., 2010. Collagen Structure and Stability. *Annu. Rev. Biochem.* 78, 929–958. doi:10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833.COLLAGEN
- Sonmez, M.S., Kumar, R. V., 2009. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. *Hydrometallurgy* 95, 53–60. doi:10.1016/j.hydromet.2008.04.012
- Sullivan, J.L., Gaines, L., 2012. Status of life cycle inventories for batteries. *Energy Convers. Manag.* doi:10.1016/j.enconman.2012.01.001
- Sun, Z., Cao, H., Zhang, X., Lin, X., Zheng, W., Cao, G., Sun, Y., 2017. Spent lead-acid battery recycling in China – A review and sustainable analyses on mass flow of lead. *Waste Manag.* 64, 190–201. doi:10.1016/j.wasman.2017.03.007
- Titiloye, J.O., De Leeuw, N.H., Parker, S.C., 1998. Atomistic simulation of the differences between calcite and dolomite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2637–2641. doi:10.1016/S0016-7037(98)00177-X
- Uzunoglu, D., Özer, A., 2016a. Adsorption of hazardous heavy metal copper(II) from aqueous effluents onto waste material fish (*Dicentrarchus labrax*) scales: optimization, equilibrium, kinetics, thermodynamic, and characterization studies. *Desalin. Water Treat.*

- 57, 22794–22798. doi:10.1080/19443994.2015.1111594
- Uzunoglu, D., Özer, A., 2016b. Adsorption of hazardous heavy metal copper(II) from aqueous effluents onto waste material fish (*Dicentrarchus labrax*) scales: optimization, equilibrium, kinetics, thermodynamic, and characterization studies. *Desalin. Water Treat.* 57, 22794–22798. doi:10.1080/19443994.2015.1111594
- Valverde, J.L., De Lucas, A., Gonzalez, M., Rodriguez, J.F., 2002. Equilibrium data for the exchange of Cu²⁺, Cd²⁺, and Zn²⁺ ions for H⁺ on the cationic exchanger Amberlite IR-120. *J. Chem. Eng. Data* 47, 613–617. doi:10.1021/je010299g
- Villanueva-Espinosa, J.F., Hernandez-Esparza, M., Ruiz-Trevino, F.A., 2001. Adsorptive properties of fish scales of *Oreochromis Niloticus* (Mojarra Tilapia) for metallic ion removal from waste water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3563–3569. doi:10.1021/ie000884v
- Volesky, B., 2004. Equilibrium biosorption performance. *Sorption and Biosorption* 103–116.
- Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203–216. doi:10.1016/S0304-386X(00)00160-2
- Walker, G.M., Hansen, L., Hanna, J.A., Allen, S.J., 2003. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Res.* 37, 2081–2089. doi:10.1016/S0043-1354(02)00540-7
- Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Rev.* 52, 1–81. doi:10.1016/S0012-8252(00)00022-2
- Weber, W.J., Smith, E.H., 1986. Activated carbon adsorption: the state of the art. *Environ. Sci.* 29, 455–492.
- Wong-Ng, W., McMurdie, H.F., Hubbard, C.R., Mighell, a. D., 2011. JCPDS-ICDD Research Associateship (cooperative program with NBS/NIST). *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 106, 1013. doi:10.6028/jres.106.052
- Wu, M., Zhang, J., Peng, Y., Zhou, J., Ruan, X., Liu, J., Liu, Q., Xi, Y., Frost, R., Qian, G., 2017. An investigation into mechanism of cation adsorption by reconstruction of calcined layered double hydroxide. *Microporous Mesoporous Mater.* 242, 182–189. doi:10.1016/j.micromeso.2017.01.032
- Yang, S., Guo, Z., Sheng, G., Wang, X., 2012. Application of a novel plasma-induced CD/MWCNT/iron oxide composite in zinc decontamination. *Carbohydr. Polym.* 90, 1100–1105. doi:10.1016/j.carbpol.2012.06.049
- Yoshida, M., Koilraj, P., Qiu, X., Hirajima, T., Sasaki, K., 2015. Sorption of arsenate on MgAl and MgFe layered double hydroxides derived from calcined dolomite. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1614–1621. doi:10.1016/j.jece.2015.05.016
- Youssef, a. M., Radwan, N.R.E., Abdel-Gawad, I., Singer, G. a. a., 2005. Textural properties of activated carbons from apricot stones. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 252, 143–151. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.09.008
- Zhou, K., Yang, Z., Liu, Y., Kong, X., 2015. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: *Cyclosorus interruptus*. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 2219–2228. doi:10.1016/j.jece.2015.08.002
- Zvezdov, A., Ishigure, K., 2003. The effect of corrosion particles present in water solutions on the behavior of strong acid cation-exchange resins during the process of cobalt removal. *Desalination* 154, 153–160. doi:10.1016/S0011-9164(03)80016-4