

ESTUDO SOBRE A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES

Valdivânia A. do Nascimento^{1}, Moisés das Virgens Santana², Walber Alves Freitas³, Hitalo de Jesus Bezerra da Silva⁴, Humberto Denys de Almeida Silva⁵, João Batista de Oliveira Libório Dourado⁶, Bruna Leal Melo de Oliveira⁷*

^{1-4,6,7}Universidade Federal do Piauí, Centro de Tecnologia, Teresina, PI, Brasil, CEP – 64049550. *e-mail: val.albuquerque@hotmail.com

⁵Faculdade do Vale do Itapecuru, Caxias, Maranhão, Brasil.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo realizar uma busca na literatura de estudos relacionados às remoções de metais pesados em efluentes. Foi realizada uma busca de artigos indexados nas bases Scopus, Web of Science e Scielo. O estudo foi realizado em maio de 2019, utilizando os seguintes termos: resíduo, metais, efluentes. Várias são as pesquisas sobre remoção de metais pesados em efluentes. Na sua grande maioria, os pesquisadores avaliam propriedades de remoção dos metais e quase sempre o resultado é o mesmo. A precipitação de metais utilizando tensoativos aniônicos obtidos a partir de ácidos carboxílicos surgiu como uma alternativa para a remoção de metais de efluentes industriais. A reação entre íons bivalentes dos metais e esses tipos de tensoativos em solução aquosa leva a formação de carboxilatos de metais, que podem precipitar na forma de flocos e serem removidos, posteriormente, por um processo de decantação dos flocos formados ou por uma filtração simples. Neste trabalho, a extração de metais é realizada por meio da utilização do tensoativo hexadecanoato de sódio como agente extrator.

Palavras-Chave: Metais, Pesados, Remoção.

1Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: val.albuquerque@hotmail.com

2Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: moisesdvs@outlook.com

3Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: walberfreitasnobre@gmail.com

4Graduado em Engenharia de Produção pela Faculdade do Vale Itapecuru. E-mail: hitalo.ufpi@gmail.com

5Graduado em Engenharia de Produção pela Faculdade do Vale Itapecuru. E-mail: hdas0912@hotmail.com

6Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: jbliborio@hotmail.com

7Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Piauí. E-mail: brunalealmelo@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados, como o cádmio (Cd) e cobre (Cu), em efluentes industriais acaba sendo um grande problema ambiental, pois, muitas vezes, direta ou indiretamente, os ecossistemas aquáticos são os destinos finais destas substâncias e, se esses efluentes não forem tratados, podem causar sérios problemas aos seres vivos, incluindo o homem.

A atividade de substâncias tóxicas nos organismos depende basicamente de sua concentração, independente do mecanismo de intoxicação. Embora a presença de alguns metais seja essencial para o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, quando ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para os seres vivos (AGUIAR et al., 2002).

Diante do problema exposto, evidencia-se a necessidade da utilização de métodos de tratamento que venham diminuir ou eliminar a presença de metais pesados como poluentes de efluentes e cursos de água. Métodos como troca iônica, filtração por membranas e precipitação química vem sendo estudados.

A precipitação química é o método mais comum de remoção de metais pesados, onde compostos químicos reagem com os íons de metais formando compostos insolúveis em água, que posteriormente serão separados por filtração ou sedimentação. A técnica mais usada para precipitação de metais é a utilização de hidróxidos, por ser relativamente simples, de baixo custo e possuir um bom controle de pH, porém, em alguns casos, na presença de uma mistura de metais, o pH ideal para um metal, pode não ser para outro, fazendo com que ocorra a redissolução.

A precipitação de metais utilizando sais de ácidos carboxílicos surgiu como uma alternativa à utilização de hidróxidos. Primeiramente, pelo fato da solubilidade dos compostos metálicos formados com carboxilatos ser inferior a do hidróxido de metal correspondente, e por permanecerem insolúveis em uma vasta faixa de pH, precipitando, assim, simultaneamente diferentes metais (MAUCHAUFFÉE e MEUX, 2007).

Os sais de ácido carboxílicos são classificados como tensoativos aniônicos. A interação entre os íons bivalentes e es tipo de tensoativo (aniônico), em solução aquosa, leva a formação de carboxilatos de metal, que podem precipitar na forma de flocos. Tal interação depende do comprimento da cadeia alquila do tensoativo e de sua concentração. Os metais de carboxilatos são geralmente insolúveis em água, mas podem ser solúveis em vários solventes orgânicos. Eles normalmente apresentam comportamento do tipo

Krafft, com a solubilidade aumentando drasticamente acima de uma determinada temperatura (AKANNI et al., 1992).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A revisão bibliográfica foi baseada na pesquisa de artigos publicados. Os bancos de dados utilizados para busca de anterioridade de artigos foram: realizadas buscas nas bases de periódicos *Web of Science*, SCIELO e SCOPUS. O levantamento de todos os dados foi realizado em maio de 2019.

Inicialmente, as pesquisas foram realizadas para rastrear artigos com aplicação de resíduos de construção e demolição, através do uso das palavras-chave “*resíduos e metais*”, no título e no *abstract*.

Procurou-se também a aplicação para aumento de qualidade, na tentativa de maior abrangência de número de documentos de artigos, utilizando os termos “*resíduos e metais e efluentes*”. As buscas com essas palavras-chave foram realizadas envolvendo as bases de dados científicos (artigos), os quais foram descritos à priori.

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 Metais

Em Química, um metal é um elemento, substância ou liga metálica caracterizado por sua boa condutividade elétrica e de calor, apresentando um alto ponto de ebulição e fusão e uma elevada dureza.

Geralmente, faz-se referência aos elementos químicos de uma forma coletiva, mediante a sua posição na tabela periódica (grupo). No que diz respeito aos metais, estes são usualmente divididos nos seguintes tipos: alcalinos, alcalino-terrosos (onde se encontra o magnésio), de transição (onde temos o cádmio, cobre e ferro) e lantanídeos. Esta divisão é efetuada, essencialmente, considerando a configuração eletrônica de cada um deles e, principalmente, o tipo de subcamadas que estão preenchidas, conferindo características inerentes a cada grupo (COSTA, 2011).

3.2 Metais pesados

Os metais eletronegativos e com densidade superior a 5 g/cm^3 são chamados de metais pesados. Uma exceção é o Arsênio, que apesar de leve e não metal possui efeitos ambientais semelhantes ao grupo dos metais pesados. Todos eles têm propriedades

tóxicas, seja em estado de elemento, seja em estado combinado. Embora eles possam ser encontrados em frações naturais no ar, no solo e nas plantas, a sua ocorrência é muito rara e a poluição pelas atividades humanas, especialmente as industriais, está elevando o nível de metais pesados presentes na natureza (AGARWAL, 2009).

Segundo Barros Jr. (2001), bioquimicamente, o grande problema da presença de metais pesados no organismo humano é devido a sua elevada afinidade com o enxofre. Este elemento pertence às enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas críticas no corpo humano. Portanto, os metais pesados atacam estas enzimas, afetando a sua atividade e, conseqüentemente, afetando adversamente a saúde humana.

3.3 Cobre

O cobre, representado por Cu e número atômico 29, é um dos metais nobres, de coloração vermelha, com uma elevada resistência mecânica. Possui alta condutividade elétrica e alto ponto de fusão. Grande parte do cobre encontrado na natureza esta na sua forma iônica, Cu^{2+} .

O cobre é um dos vinte e sete elementos conhecidos como sendo essencial para os seres humanos, a sua necessidade é de 2,5 – 5,0 mg. Porém, em doses relativamente elevadas, ele acumula-se no fígado, podendo ser letal. Os sintomas de intoxicação por cobre são náuseas, vômitos, cólicas, distúrbios gástricos, apatia, anemia, convulsões, coma e morte (KIRK-OTHMER, 2004).

3.4 Cádmio

O cádmio possui número atômico 48 e é representado pelo símbolo Cd. A temperatura ambiente, encontra-se no estado sólido, é um metal branco azulado, pouco abundante. É um dos metais mais tóxicos, podendo ser encontrado em minas de zinco e é empregado na fabricação de pilhas.

Este metal é utilizado numa grande variedade de atividades industriais, tais como na produção de baterias, fertilizantes fosfatados, indústria de mineração e indústria de pigmentos, e encontra seu caminho para o ambiente aquático através de descargas de águas residuais (GUPTA et al., 2003). No ser humano, ele apresenta efeito agudo, podendo levar à morte e efeito crônico, pois concentra-se nos rins, no fígado, no pâncreas e na tireóide.

3.5 Tensoativos

Tensoativos são moléculas que possuem uma parte com comportamento apolar (cauda) ligada a outra parte com comportamento polar (cabeça). A parte apolar geralmente é formada por uma cadeia carbônica e a extremidade polar é formada por átomos que apresentam concentração de elétrons desemparelhados. Portanto, a parte polar do tensoativo é responsável pela sua solubilidade em água.

Os Tensoativos aniônicos, quando dissolvidos em água, apresentam carga negativa na extremidade polar. São muito solúveis em água por apresentarem átomos de oxigênio que atraem os elétrons dos carbonos e hidrogênios vizinhos, aumentando, assim, ainda mais a polaridade negativa nessa região, conseqüentemente aumentando a capacidade de atração por moléculas de água. As características físico-químicas desse tipo de tensoativo são fortemente influenciadas pela presença de sais solubilizados. O octanoato e hexadecanoato de sódio são exemplos de tensoativos aniônicos (ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Os tensoativos catiônicos geralmente apresentam a extremidade polar formada por nitrogênio quaternizado, o que confere a carga positiva da região. No entanto, os tensoativos catiônicos são menos solúveis em água do que os tensoativos aniônicos, devido ao fato do nitrogênio ser mais eletronegativo que o carbono e atrair os elétrons envolvidos na ligação carbono-nitrogênio, neutralizando parcialmente a carga positiva do tensoativo. Essa classe de tensoativos apresenta uma alta toxicidade aquática quando comparada com outras classes de tensoativos (RUBINGH, 1990).

Tensoativos anfóteros possuem na mesma molécula grupos hidrófilos positivos e negativos. Dependendo do pH, estes tensoativos assumem características catiônicas ou aniônicas. A sua estrutura geralmente é constituída por um ânion carboxilado ligado a uma amina ou a um cátion quartenário de amônio. A cocoamidopropilbetaína é um dos tensoativos anfóteros mais comuns (MYERS, 2005).

3.6 Os tensoativos aniônicos e a interação com os íons metálicos

Os tensoativos aniônicos são usados em maior escala do que qualquer outra classe de tensoativos (HOLMBERG et al., 2004). Uma das razões para tal, está no baixo custo e maior facilidade da sua obtenção. Os grupos polares aniônicos mais usados são os carboxilatos, fosfatos, sulfonatos e sulfatos.

Os tensoativos aniônicos em soluções aquosas apresentam uma carga superficial, que é balanceada pelos contra-íons devido à condição de eletroneutralidade. A presença

de íons metálicos bivalentes em solução poderá originar uma forte ligação destes metais aos ânions do tensoativo.

Burrows et al. (2010) referiu a acidez do tensoativo como fator determinante para a maior ou menor interação destes com os metais, sendo mais forte para os carboxilatos, que são fracamente ácidos, do que para os sulfatos ou sulfonatos. Embora estas interações se devam, em grande parte, a efeitos eletrostáticos, esta é, também, em alguns casos, acompanhada de um aumento de entropia resultante da perda da água de hidratação do cátion.

A interação de espécies metálicas com tensoativos ocorre através de interações eletrostáticas, com a cabeça polar do tensoativo, ou por interações hidrofóbicas dos quelatos do metal com a cadeia hidrofóbica das micelas (STALIKAS, 2002), podendo esta ser uma estratégia para, por exemplo, promover a remoção dos íons metálicos de um efluente.

Várias técnicas têm sido utilizadas para o tratamento de metais pesados, incluindo precipitação, adsorção, troca iônica e osmose reversa. A precipitação é a mais aplicável entre estas técnicas e considerada a mais econômica, apesar de produzir uma certa quantidade de resíduo precipitado que requer um tratamento posterior. Osmose reversa e troca iônica podem reduzir efetivamente os íons metálicos, mas a sua utilização é limitada devido a um certo número de inconvenientes, tais como elevado custo de material e de operação, além de uma faixa de pH limitada para a resina de troca iônica (MONSER e ADHOUM, 2002).

Fu e Wang (2011) revisaram em seu trabalho as técnicas atuais de remoção de íons de metais pesados de águas residuais, analisando suas vantagens e limitações na aplicação. Uma grande variedade de tecnologias para tratamentos vem sendo desenvolvidas, tais como precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração por membranas e coagulação e floculação.

A partir da revisão de 185 artigos, ficou evidente que a troca iônica, adsorção e filtração por membranas são os métodos mais frequentemente estudados para o tratamento de metais pesados em águas residuais. A adsorção por adsorventes de baixo custo e biossorventes foi reconhecida como um método eficaz e econômico para remoção de metais.

3.7 Extração de metais utilizando óleos vegetais e tensoativos derivados de óleos vegetais

Husein (1996) estudou a remoção de chumbo por precipitação utilizando propanoato de sódio e oleato de sódio. A remoção utilizando o oleato de sódio formou uma suspensão ao invés de precipitado, que foi filtrada em papel de filtro (0,45 μ m), resultando em um percentual de 97,5% de chumbo extraído. O propanoato de sódio não formou precipitado com o chumbo, devido ao fato do propanoato de chumbo ser solúvel em água, portanto ele não foi capaz de remover o metal.

Husein et al. (1998) removeu chumbo de soluções aquosas por precipitação utilizando o decanoato de sódio. Os efeitos do pH e da adição de cálcio, cloreto e nitrato foram analisados. A diminuição do pH da alimentação diminui a remoção do chumbo, entretanto a presença de cálcio, cloreto e nitrato não afetou o percentual do metal removido. Para uma concentração de 1450 ppm de chumbo e uma proporção molar de decanoato:chumbo de 2, o percentual de chumbo removido foi de 99,5 \pm 0,2%.

Dantas et. al (2002) utilizou microemulsão na extração de gálio. Os sistemas de microemulsão estudados foram: sistema I e II, com óleo de coco saponificado e 4-etil,1-metil,7-octil,8-hidroxiquinolina (Kelex-100) como extratantes. Os ensaios de extração por microemulsão foram realizados através de um planejamento experimental, cujos pontos de microemulsão foram preparados dentro de um domínio experimental favorável a extração. As porcentagens de extração de gálio e alumínio, em cada ponto, foram avaliadas por meio de um tratamento estatístico dos dados, com a utilização da análise de variância e de modelos matemáticos. No sistema I, os percentuais de extração foram de 85,5% e 35,4% para o gálio e alumínio, respectivamente. No sistema II, os rendimentos foram de 100% para o gálio e 99,9% para o alumínio. O estudo da reextração com ácido sulfúrico apresentou o mesmo comportamento para ambos os sistemas, com eficiência, dependendo da concentração do ácido e permitindo uma reextração seletiva de gálio e alumínio.

Siska (2005) extraiu metais pesados e amônia de águas utilizando o ácido oléico e seus respectivos sais de cálcio e sódio. O processo de extração foi realizado de duas maneiras: um processo básico e um processo avançado. No processo básico a água de alimentação sofreu um pré-tratamento com hidróxido de sódio ou de cálcio e posteriormente realizou-se a extração com o ácido oléico. Já no processo avançado, a extração deu-se através de sabões derivados desse ácido graxo. A partir desses processos foram alcançadas alta capacidade de ligação e alta eficiência de remoção dos metais, além de uma cinética rápida e seletiva na extração.

Mauchauffée et al. (2008) investigaram a precipitação seletiva de cádmio em

misturas sintéticas de Ni-Cd utilizando o decanoato de sódio como agente precipitante. A otimização seletiva de cátions foi desenvolvida seguindo a metodologia de planejamento fatorial de dois níveis. Cinco fatores foram escolhidos, entre eles a concentração de Cd^{2+} e o pH de precipitação. O pH foi encontrado como sendo o parâmetro mais importante que afeta a seletividade. O pH encontrado como sendo o melhor para que ocorra uma precipitação seletiva foi de 5,5. O segundo fator que tem uma influência importante sobre a separação foi a concentração de cádmio. O cádmio foi recuperado com um rendimento de 99% enquanto que menos de 5% de níquel é co-precipitado. O decanoato de cádmio obtido após separação líquido-sólido conteve 23,6% em peso de cádmio e apenas 0,8% em peso de níquel.

Pereira et al. (2012) propôs um mecanismo geral para precipitação de carboxilatos de cálcio em solução aquosa, a 25°C, através de estudos utilizando octanoato, decanoato e dodecanoato de sódio. Análises de turbidez, condutividade, potenciometria e pH mostraram uma dependência marcante com o tamanho da cadeia do carboxilato. Nenhum precipitado foi formado através da adição de octanoato de sódio, enquanto que com o decanoato e dodecanoato de sódio a precipitação ficou mais acentuada quanto maior o comprimento da cadeia. Através de análises de espectrometria de infravermelho, difração de raio-x e termogravimetria pode-se concluir que os carboxilatos de cálcio precipitaram como sólidos lamelares. O estudo sugere que a precipitação de carboxilatos de cadeia longa depende de um equilíbrio entre os efeitos de hidratação e interações hidrofóbicas.

Pereira et al. (2014) estudaram as interações do octanoato, decanoato e dodecanoato de sódio com chumbo, em soluções aquosas, usando medições de potenciometria, condutividade elétrica, turbidez e ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). Foram constatadas interações relativamente fortes com o decanoato e dodecanoato. A formação de carboxilatos de chumbo como complexos insolúveis foi observada quase que imediatamente após a adição desses agentes. Já com o octanoato de sódio, observou-se uma interação mais fraca com o íon chumbo (II) e a complexação foi observada apenas a proporções de carboxilato/metal maiores que 0,5, sugerindo que um valor mínimo de concentração de octanoato de sódio é requerido para que a interação aconteça.

3.8 Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Essas isotermas são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade

de determinado íon adsorvido à sua fase sólida e a sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio (OLIVEIRA *et al*, 2010; MOREIRA, 2004). A forma que a isoterma adquire é uma ferramenta experimental frequentemente utilizada para conhecer o tipo de interação que ocorre entre o adsorbato e o adsorvente.

Existem diversas equações para representar o processo de adsorção, como por exemplo: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkim, Giles e Brunauer Emmett Teller (BET). Muitas dessas equações são essencialmente empíricas e desenvolvidas de forma a melhor ajustar os dados experimentais as expressões matemáticas. Nas publicações científicas observa-se que os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente empregados.

3.8.1 Isoterma de Langmuir

O químico Irving Langmuir (1916) desenvolveu uma isoterma de equilíbrio relacionando a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Esse modelo de isoterma supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. A adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato. Para esse modelo a adsorção é constante, ou seja, a energia do adsorvido é a mesma em qualquer ponto da superfície e independente da presença de moléculas adsorvidas na vizinhança, sendo todos os pontos equivalentes.

3.9 Tecnologias de remoção de metais e elementos traço na água

Para a remoção de metais e elementos traço no tratamento de água, o processo de oxidação seguido de filtração é o mais utilizado. O processo de oxidação pode ocorrer por aeração ou cloração, já o processo de filtração pode ocorrer por meio de filtro de carvão ou areia (MADEIRA *et al*, 2002).

A remoção do ferro em sistemas de tratamento de água ocorre geralmente por meio da oxidação, seguida por filtração, precipitação química seguida por filtração, ou por troca iônica. O que geralmente determina o processo mais utilizado se relaciona com o viés econômico, levando-se em consideração a capacidade das instalações de tratamento, o pH da água e a presença de outros contaminantes na água.

A presença de matéria orgânica natural, especialmente substâncias húmicas, potencializa a associação com metais e óxidos, que formam complexos e reduzindo os íons metálicos livres. A oxidação do ferro/manganês por via química pode ser obtida através da injeção de oxidantes como o hipoclorito de sódio. Podem ser utilizados ainda processos de ultrafiltração / osmose reversa, tanto na remoção do ferro como do manganês (RAMOS, 2010).

Diversas tecnologias podem ser utilizadas para a remoção do arsênio em águas, como troca iônica, osmose reversa, coagulação/filtração, adsorção e eletrólise reversa. Entretanto, o conhecimento sobre a qualidade da água é fundamental para a eficiência do tratamento como, por exemplo, o teor de ferro da água, devido à grande afinidade entre estes elementos. Nos processos convencionais de remoção, normalmente está incluído um processo de pré-oxidação do arsênio, por meio da utilização de adsorventes ou coagulantes (MENDES, 2007; MATSCHULLAT e DESCHAMPS, 2007).

Para a remoção de chumbo em água, os métodos mais utilizados são a adsorção e a troca iônica (HU et al, 2010). Estudos recentes apontam para o uso de adsorventes naturais, ou biossorventes, como casca de coco verde, sementes, casca de pequi, sementes de moringa oleífera, crambe, pinhão manso, cascas de mandioca, de castanha do Brasil, de castanha de caju e de pinus na remoção de elementos como cádmio, chumbo, cobre e zinco, podendo ser utilizado em complemento ao tratamento utilizado (GONÇALVES JR., 2013; SILVA FILHO et al, 2011; SOUZA et al, 2009).

Entretanto, na maioria dos casos, não é comum a utilização de tecnologias sofisticadas de remoção de metais e elementos traço em águas de abastecimento, pois se trata de processos que elevam substantivamente os custos de tratamento de água. Os tratamentos mais utilizados ainda são o simplificado, onde somente é realizada a etapa da desinfecção, e o convencional, onde são realizadas as etapas de mistura rápida, coagulação/floculação, decantação, filtração e desinfecção.

3.10 Perfil Ambiental

Embora o volume do corante produzido por uma indústria têxtil, a princípio, possa parecer pouco expressivo, é fundamental considerar o alto potencial de coloração destes compostos. Os corantes são detectáveis pelo olho humano em concentrações de 1 mg/L (GUARATINI & ZANONI, 2000), podendo ainda ser menor no caso dos corantes reativos, onde a concentração detectada está em torno de 5 µg/L (PIERCE, 1994).

Características como estabilidade estrutural e diversidade de cores são requisitos

importantes na escolha de um corante a ser utilizado na indústria têxtil (CORREIA et al., 1994). Tal necessidade gera produtos que são difíceis de degradação por processos biológicos (BANAT et al., 1996), ou de outra forma, podem apresentar uma cinética de degradação lenta por microrganismos no ecossistema (KIRBY et al., 1995).

Em muitos países desenvolvidos, a legislação governamental está se tornando mais exigente com relação à remoção dos corantes dos efluentes industriais. Na Europa, as leis de proteção ambiental vêm promovendo a prevenção da transferência de problemas de poluição de um ambiente para o outro, implicando para a maioria das indústrias o desenvolvimento de técnicas para o tratamento de seus próprios efluentes antes de serem descartados (BANAT et al., 1996).

Conforme a Lei 9.433/1997, regulamentada pelo Decreto nº 50.877, da Constituição Federal Brasileira, os efluentes industriais somente poderão ser lançados nas águas, depois de tratados.

Apesar da grande quantidade de resíduos gerada pelas indústrias em todo mundo, as informações disponíveis sobre a toxicidade causada pelo impacto dos rejeitos nos ecossistemas aquáticos são muito pouco difundidas. Nota-se, porém, que a poluição dos corpos hídricos, a partir destes compostos, provoca alterações nos ciclos biológicos podendo causar toxicidade aguda e crônica às comunidades ali presentes (BANAT et al., 1996).

A cor do efluente líquido é resultado de processos usados na indústria, entre eles: o tingimento e o enxágüe. Na etapa de tingimento são usados auxiliares de tinturaria, entre os quais os tensoativos que provocam a diminuição da tensão superficial e formação de espumas permanentes na água, facilitando a penetração no subsolo e conseqüentemente provocando uma contaminação no lençol freático (VAIDYA & DATYE, 1982).

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis é baseado principalmente no alto grau de toxicidade desses corantes, pois a grande maioria é considerada carcinogênica. Isso se deve, principalmente porque esses compostos são formados por benzeno e outros compostos aromáticos, os quais podem ser biotransformados pelo metabolismo microbiológico e gerarem subprodutos aromáticos tóxicos e/ou carcinogênicos (CLARKER & ANLIKER, 1980).

Além destes corantes contribuírem para a poluição dos corpos receptores, existem outros parâmetros como alta suspensão de sólidos (*SS*), demanda química de oxigênio (*DQO*), demanda bioquímica de oxigênio (*DBO*), calor, acidez, basicidade e contaminantes inorgânicos (BELTRAME, 1999). Os tratamentos convencionais, físicos,

químicos e biológicos têm reduzido a maioria dos poluentes, porém têm se mostrado ineficiente na redução de corantes têxteis, além de apresentarem um custo muito elevado.

Processos de degradação, como a eletroquímica (uso da corrente elétrica), a fotoquímica (uso de irradiação) e a biodegradação (uso de microrganismos), têm sido apontados como tecnologias onde o corante é eliminado completamente e/ou transformado. No entanto esses procedimentos não são efetivamente aplicados (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Uma área muito promissora no tratamento desses efluentes tem sido a biodegradação. Entretanto, corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas e anaeróbicas e a degradação natural do corante se processa muito lentamente. Alguns trabalhos têm demonstrado que a combinação de reação de degradação seguida de adsorção pode aumentar o sucesso da técnica (SLOKAR & MAJCENTE MARECHAL, 1998).

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a propriedade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são, geralmente, partículas sólidas porosas.

Dependendo das forças de ligação entre as moléculas que estão sendo envolvidas e o adsorvente, podem ocorrer dois tipos de adsorção: a física e a química (quimissorção). A diferença fundamental entre a adsorção física e a química está nas forças que causam a ligação adsorviva (CIOLA, 1981). A adsorção física, ou de Van Der Waals é um processo rápido e facilmente revertido e que decorre da ação de forças de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas e operam em estados líquidos, sólidos e gasosos. Na quimissorção, o adsorbato se liga a superfície do adsorvente por forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre nas ligações químicas.

A capacidade de um adsorvente para um soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. Em sistemas simples, pode-se traçar uma curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração de equilíbrio do soluto presente na fase fluída. Essas curvas dependentes da temperatura são denominadas de isotermas de adsorção.

A isoterma de adsorção é a característica mais utilizada dos estados de equilíbrio de um sistema de adsorção e pode fornecer informações úteis sobre este processo. A partir dela, é possível determinar a área da superfície adsorvente, o volume dos seus poros, sua distribuição e o calor de adsorção. Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever essas isotermas.

Cresce a cada dia a pesquisa para o desenvolvimento de novos adsorventes aplicados à remoção de corantes têxteis, que são liberados constantemente nos efluentes pelas indústrias têxteis de todo o mundo. Alguns trabalhos foram referenciados para análise comparativa de melhor adsorvente na remoção de corantes têxteis, sendo analisado sua capacidade máxima de adsorção e o custo para obtenção desse adsorvente.

MESHKO et al. (2001) avaliaram a capacidade de adsorção de um carvão ativado comercial e de uma zeólita natural utilizando um efluente têxtil sintético contendo uma mistura de corantes básicos (MG-400 e MS-300). A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado e da zeólita foi 159 mg/g (MG-400), 309,2 mg/g (MS-300) e 14,9 mg/g (MG-400) e 55,86 mg/g (MS-300), respectivamente.

TSAI et al. (2001) no mesmo ano (2001) utilizaram o carvão produzido através do bagaço da cana-de-açúcar, também para o estudo da remoção de cor em efluentes têxteis. Foi simulado um efluente contendo o corante ácido orange 10. O resultado obtido da capacidade máxima adsorvida foi de 5,78 mg/g.

BONAN et al. (2000) utilizaram dois tipos de adsorventes para remoção de corantes em efluentes têxteis (Remazol vermelho RG): o carvão ativo produzido a partir da casca do coco e a serragem. Através de estudos baseados no modelo de Langmuir, obteve-se uma capacidade máxima de adsorção de 11,04 mg/g (q_m) para o carvão e 2,19 mg/g (q_m) para a serragem. Os resultados mostraram que o carvão ativado necessita de um tempo maior, cerca de 400 minutos para atingir o equilíbrio, porém sua capacidade de adsorção em relação à serragem e o mesocarpo do coco é maior.

FINCATO et al.(1998) estudaram a remoção do corante comercial *Rodamina B*, presente em efluentes de beneficiamento de ágatas, utilizando a biomassa da planta *Salvinia* sp. e a adsorção máxima obtida foi de 133 mg/g do adsorvente. O processo de adsorção foi favorecido em pH ácido, decorrente da diminuição do potencial interfacial negativo na superfície da biomassa. Em termos cinéticos, o equilíbrio da reação de adsorção foi obtido num período de 6 horas.

ZANOTTA et al.(1998) avaliou a adsorção de Monoclorotriazina em alumina. Foram determinados os parâmetros de adsorção para as isotermas de Langmuir e

Freundlich. Os dados foram obtidos sob temperatura e agitação controladas. A comparação da taxa de adsorção de monoclorotriazina mostrou que a adsorção do corante na alumina é muito mais rápida do que sobre o carvão granular ativado. Obteve uma capacidade máxima de adsorção de 0,63, 0,38 e 20,48 mg/g, respectivamente para monoclorotriazina amarelo sobre carvão, monoclorotriazina vermelha sobre carvão e monoclorotriazina amarelo sobre a alumina, o que indica que a alumina é um melhor adsorvente.

4 CONCLUSÃO

A partir da prospecção tecnológica realizada neste trabalho, percebeu-se que houve um crescimento acentuando do número de artigos produzidos nos últimos anos no que se refere a tecnologias de remoção de metais pesados em efluentes. Esses resultados dizem muito sobre o desenvolvimento e os investimentos em inovação destinados a essa área. Embora seja uma tecnologia em ascensão, muito tem sido feito, em âmbito global, a respeito do tema, sobretudo partindo de potências econômicas, como China e Estados Unidos, que são os maiores depositantes. O Brasil tem poucos trabalhos relacionados, evidenciando a necessidade de investimentos em tecnologia e inovação

Por conseguinte, é importante salientar a importância do mapeamento de tecnologias e processos envolvidos na produção de materiais para remoção de metais pesados como forma de traçar novas estratégias de expansão e consolidação dessa tecnologia por meio de investimento de empresas nesse setor, seja em etapas específicas do processo ou em unidades completas.

A remoção de corantes presentes em efluentes industriais tem recebido enorme atenção nos últimos anos. Isto se deve ao aumento da conscientização e rigidez das leis ambientais. A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. Porém, a eficiência do processo de adsorção depende da escolha de um adsorvente apropriado. Devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos.

Os efluentes têxteis não tratados adequadamente podem alterar drasticamente a qualidade da água tendo em vista a possibilidade de permanecerem por cerca de 50 anos no ambiente, o que oferece riscos à estabilidade dos ecossistemas aquáticos, como também à saúde pública.

Algumas tecnologias têm sido desenvolvidas visando a remoção de cor dos efluentes têxteis e conseqüentemente uma melhoria nas condições de vida das populações através da proteção do meio ambiente e controle da poluição.

Muitos desses corantes são tóxicos e causam problemas ambientais pois alteram a cor e a qualidade das águas. Este é um dos principais motivos que fazem da empresa uma causadora de poluição ambiental, tornando-a mal vista em mercados ambientalmente seletivos.

REFERÊNCIAS

- ADAMS S. D.; FUSCO, W. e KANZELMEYER, T. Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium- and copper-complex dyes: decolorization and meta release. *Ozone Sci. Engng*, v. 17, p. 149-162, 1995.
- AGUIAR, A. L. C.; SCHONBERGER, H. *Revista Têxtil*, São Paulo: R. da Silva Haydu e Cia Ltda, v. 3, p 100-114, 1995.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Wat. Res.*, v 34, n.3, p. 927-935, 2000.
- ANILIKER, R., CLARKER, E. A e MOSER, P. Use of the partition coefficient as a indicator of bio-accumulation tendency of dyestuffs in fish. *Chemosphere*, v 10, p. 263-274, 1981.
- APHA – AWWA – WEF . Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th edition. American Public Health association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, 1995.
- BANAT, I.M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology* 58, p. 217-227, 1996.
- CAIRNCROSS, F. Meio ambiente: custos e benefícios. Nobel, São Paulo, p. 269, 1992. CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE- CEPIS. Informe técnico sobre minimización de residuos em la industria textil. Lima: Ops/Cepis/Pub/96.14., p. 52, 1995.
- CHOY, K. K.; McKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources. Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57-71, 1999.
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. Editora moderna, São Paulo, 1981.
- CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S., Characterisation of textile wastwaters – a review. *Environmental Technology*, vol. 15, p. 917-929, 1994.
- CLARKER, E. A. e ANILIKER, R. Organic dyes and pigments. In the *Handbook of Environmental Chemistry*, 3, Part A Anthropogenic Compounds, ed. O. Huntzinger. Springer, Heidelberg, p. 181-215, 1980.
- DALTIN, D. Estudo dos parâmetros físico-químicos da estamperia têxtil com corantes reativos visando a substituição dos espessantes nas formulações de tintas. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 140, 1997.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American of Chemical Society*, v. 40, p. 1361, 1918.
- LEONAS, K. K. AND LEONAS, M. L. Textile process Wastewater permits: an update and strategies. *Am. Dyest. Rep.* v. 83, p. 26-34, 1994.

- LIN, S. H. e PENG, F. C., Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Wat. Res.*, v. 30, p. 587-592, 1996.
- MAJEWSKA-NOWAK, K. Effect of flow conditions on ultrafiltration efficiency of dye solutions and textile effluents. *Desalination*, v. 71, p. 127, 1989.
- McKAY, G. Coloured effluent - Environmental and legal aspects. *Water & Waste Treatment*, p. 37-41, 1979.
- PROJETO CPRH/GTZ. Roteiro complementar de fiscalização e licenciamento da tipologia têxtil. Recife, p. 110, 2001.
- ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. .P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S.; V. NORÕES, E. R. – Caracterização do pó da casca do coco verde usado como substrato agrícola. Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical, nº 54, p. 1-6, maio/2001.
- SOUZA, J. R. DE MELO; F. DE MELO, M. A.; A. DE MELO, D. M. Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: Estudo cinético e termodinâmico, *Anais do. II Encontro Brasileiro de adsorção*, Florianópolis, SC, 1998.
- SLOKAR, Y. M. & MAJCENTE MARECHAL, A. Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, v. 37, nº 4, p. 335-356, 1998.
- SMÍŠEK, M.; CERNÝ, S. Active carbon manufacture, properties and applications. Elsevier, Amsterdam, 1967.
- WEBB, P. A.; ORR JR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corp., Norcross, 1997.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of hazardous materials*, v. 69, p. 287-302, 1999.